

**Міністерство освіти і науки України
Кіровоградський національний технічний університет**

**Кафедра «Екологія і охорона
навколишнього середовища»**

ГЕОХІМІЯ ДОВКІЛЛЯ

**Методичні вказівки
для виконання практичних занять для студентів денної і заочної форм навчання напрямку
6.040106 – екологія і охорона навколишнього середовища та збалансоване
природокористування
(за вимогами кредитно-транспортної системи)**

Кіровоград-2016

Геохімія довкілля. Методичні вказівки для виконання практичних занять для студентів денної і заочної форм навчання напрямку 6.040106 – екологія і охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування (за вимогами кредитно-транспортної системи)/ Укл. Мартиненко А.П., Мартиненко В.Г.- Кіровоград: КНТУ, 2016. -100с.

Рецензент: к.с-г.н., доц. Коломієць Л.В.

Практикум охоплює найбільш важливі для студентів вищих навчальних закладів III-IV рівня акредитації розділи геохімії. Кожен розділ містить короткий теоретичний вступ, практичні досліді, приклади розв'язання задач та питання для самоперевірки. Лабораторний практикум для студентів екологічного напрямку навчання дає їм можливість докладніше ознайомитися з різними методами досліджень природного матеріалу. Практикум відповідає програмі курсу.

@ Геохімія довкілля.
Методичні вказівки для виконання
практичних занять / Мартиненко А.П.,
Мартиненко В.Г., 2016
@КНТУ, Комп'ютерна верстка, 2016

ЗМІСТ

Вступ.....	7
Основні поняття геохімії.....	7
Оцінка параметрів геохімічного фону і аномального вмісту хімічних елементів в гірських породах	23
Побудова геохімічних карт. Визначення параметрів і законів розподілу елементів.....	40
Геохімія процесів міграції.....	51
Геохімія макроелементів.....	72
Геохімія мікроелементів.....	79
Геохімія радіоактивних елементів.....	88
Список літератури.....	100

ВСТУП

Метою навчальної дисципліни "Геохімія довкілля " є надання студентам можливості набути знання в області геохімії як науки про закономірності хімічних перетворень речовини земної кори та Землі в цілому, закономірності міграції, розсіяння і концентрування хімічних елементів в різних природних процесах. В рамках цього у свідомості студентів повинні закріпитися алгоритми інтерпретації своїх спостережень хімічного складу гірських порід та мінералів та відтворення інформації в термінах геохімії.

Завдання курсу: познайомити студентів з сучасними даними про розподіл, чинники міграції і накопичення хімічних елементів в літосфері, гідросфері, атмосфері і біосфері, розвинути у студентів логіку геохімічного мислення, прищепити основи знань про поведінку окремих хімічних елементів і їх ізотопів в ендегенних і екзогенних геологічних процесах, дати навички застосування методів системного геохімічного аналізу природних об'єктів і процесів.

Предметом навчальної дисципліни є геохімічна система, що охоплює мантію, літосферу, гідросферу та атмосферу, функціонування якої проявляється в процесах фракціонування хімічних елементів та ізотопів між фазами такої системи. Важливою складовою є виклад основ термодинаміки, кінетики та перенесення речовини в геохімічних системах.

Курс складається з двох частин - лекційної і практичної. На лекціях даються теоретичні основи геохімії. На практичних заняттях розглядаються методики аналізу геохімічних даних, формулювання та обчислення геохімічних моделей (статистичних та фізико-хімічних), алгоритми використання набутих знань для побудови геологічних реконструкційних моделей.

В результаті проходження курсу студент повинен: - знати основні закономірності розподілу і поведінки хімічних елементів в магматичних, метаморфічних і гідротермально-метасоматичних процесах, при осадо накопиченні, в континентальних і морських водах, в атмосферному повітрі, в живій речовині нашої планети - вміти грамотно аналізувати шляхи міграції і умови концентрації хімічних елементів в різних ендегенних і екзогенних процесах, пояснювати причини виникнення асоціацій хімічних елементів в природних об'єктах, - мати уявлення про фізико-хімічні фактори, що контролюють геохімічні процеси, динаміку геохімічних потоків та резервуарів, сучасні напрямки розвитку геохімії та її практичного використання в геології та охороні довкілля

ТЕМА 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ГЕОХІМІЇ

Теоретична частина

До появи життя на Землі проходили тільки геохімічні процеси – руйнування мінералів, міграція різних водних розчинів і синтез нових мінеральних сполук. Основним джерелом енергії геохімічних процесів на поверхні планети служила енергія Сонця. Міграція хімічних елементів була тією геохімічною ланкою, яка об'єднувала земну кору, поверхню суші, океан і атмосферу в єдиний цикл кругообігу хімічних елементів. Цей кругообіг, спрямований на формування земної кори, був названий **великим геологічним кругообігом**.

Вік великого геологічного кругообігу 3,5 - 4 млрд. років. До зародження життя на Землі він мав абіотичний характер, головним геохімічним фактором якого була вода. Під її дією руйнувались і розчинялись різноманітні мінеральні утворення; продукти руйнування переносились у вигляді розчинів і суспендованих часток на великі відстані. Під дією води протягом геологічної історії Землі змінювався рельєф, накопичувались осадові породи і здійснювався світовий стік у океан. Сучасний світовий стік дорівнює 3 171 млн. т на рік. Значну роль у розвитку великого геологічного кругообігу відіграли тектонічні явища, які привели до горотворення та виведення свіжих продуктів вулканізації на поверхню планети для подальшого їх руйнування. Великий геологічний кругообіг речовин на Землі триває і нині, а головною його енергетичною силою є енергія живої речовини.

Виникнення життя на Землі не тільки сформувало „сферу життя”, а й сприяло появі нового типу міграції хімічних елементів – біогенної міграції, яка отримала назву **малий біологічний кругообіг хімічних елементів**. В.Вернадський, В.Вільямс та В. Гольдшмідт, які розробили основні уявлення про кругообіг речовини в природі, вважали, що геологічний і біологічний кругообіги проходять одночасно. Ці процеси можна вивчати як самостійні, проте тісно

взаємопов'язані й такі, що активно впливають один на одного. Всі сучасні геохімічні й ґрунтові процеси неможливі без участі живої речовини.

Ґрунти як природне тіло виникли на планеті одночасно з виникненням біологічного кругообігу. Під малим біологічним кругообігом розуміють сукупність процесів утворення, відмирання і розкладання живої речовини, які зумовлюють кругообіг хімічних елементів у системі середовище – жива речовина – середовище. Біологічний кругообіг ще називають **біогеохімічним кругообігом хімічних елементів**. Біологічний (біогеохімічний) кругообіг речовин у часі являє собою повний (замкнений) цикл, який називають **біологічним або біогеохімічним циклом**.

Біогеохімічний цикл може тривати кілька годин і діб (для мікроорганізмів), роки – для індивідів трав'янистих рослин, тварин і сотні років – для рослинних асоціацій, спільноти тощо. У результаті біологічного кругообігу здійснюються перерозподіл хімічних елементів, перенесення їх з гірських порід в ґрунти, рослинні та тваринні організми.

З виникненням життя на планеті та формуванням біосфери енергія Сонця акумулювалась на Землі у великих кількостях у складі живої речовини та гумусів. Ця енергія і є постійно діючою силою, яка впливає на геологічну історію нашої планети. В.Вернадський показав, що з появою біосфери всі хімічні реакції на планеті проходять або за безпосередньої участі живої речовини, або в середовищі, фізико-хімічні умови якого зумовлені діяльністю живих організмів. Цей висновок про роль живої речовини в розвитку нашої планети - головний у вченні про біосферу і - названо **законом Вернадського**.

Повний біогеохімічний цикл складається з життєвих та посмертних типів обміну речовин. Життєвий тип обміну спрямований на синтез органічних сполук і формування живих організмів у процесі їх росту і розвитку. Він включає споживання хімічних елементів з навколишнього середовища і часткове їх повернення (ензими, кореневі виділення, екскременти) у середовище мешкання.

До посмертного типу обміну речовин належить розклад органічних речовин і повернення хімічних елементів у навколишнє середовище. Цей тип характеризується невеликим періодом у складі повного біологічного циклу. Для рослинних і тваринних ценозів, а тим більше біогеоценозів, такий розподіл на типи обміну речовин умовний, оскільки між організмами ценозу та навколишнім середовищем обмін речовин проходить безперервно. Неперервність біогенної міграції характерна для всього періоду існування біосфери.

Біогенна міграція хімічних елементів розглядається і як біологічний кругообіг атомів, що відбувається одночасно з геохімічними і гідрохімічними, атмосферними кругообігами, які становлять великий геохімічний кругообіг. Повнота біологічного циклу на відміну від геологічного дорівнює 90 – 98 % від вірогідного. 2 - 10 % становлять втрати у результаті біохімічної міграції хімічних елементів за межі ландшафту. Така повнота біохімічного циклу забезпечує його стійкість у часі, рівновагу у просторі та гармонійність взаємодії організмів з навколишнім середовищем. Біогеохімічну роль окремих живих організмів визначає не тільки тривалість їх біологічного циклу, а й швидкість розселення на суходолі та в океані. В.Вернадський підрахував, що мікроорганізми здатні „окупувати” всю планету за кілька днів, комахи – за 1 рік, рослини та тварини – за 8 - 11 років.

Всі живі організми складаються з хімічних елементів. Газоподібні елементи в геохімії називають **повітряними мігрантами**; до них належать кисень, водень, вуглець і азот. Вони утворюють основну масу живої речовини (близько 98 %), а на частку кисню припадає майже 70 %. В організмах міститься від 50 до 90 % води до маси організму.

Розчинні у воді хімічні елементи називають **водними мігрантами**. До складу живих організмів входять рухомі хімічні елементи – Ca, K, S, P, Fe, Al, Si.

Коефіцієнт водної міграції (K_x) визначається як відношення вмісту хімічного елементу в мінеральному залишку води до його вмісту в породах чи кларку земної кори:

$$K_x = (100M_x) / a_{n_x},$$

де M_x - вміст елементу у воді, г/л;

a -мінералізація води, г/л;

n_x - вміст елементу в породі або кларк, % по масі.

Коефіцієнт водної міграції встановлений для зони гіпергенезу в цілому (табл.1.1) і для окремих водоносних горизонтів.

Таблиця 1.1- Інтенсивність міграції елементів в підземних водах зони гіпергенезу

Елемент	Вміст елементу в		Коефіцієнт водної міграції
	водах, г/л	земній корі, %	
Cl	$4,7 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	644
Mg	$1,86 \times 10^{-2}$	1,87	2,3
Na	$4,55 \times 10^{-2}$	2,5	4,2
K	$4,59 \times 10^{-3}$	2,5	0,43
Al	$2,79 \times 10^{-4}$	8,05	0,008

Інтенсивність міграції хімічних елементів визначають за формулою:

$$I = m/tC_K,$$

де m – маса мігруючого елементу;

t – тривалість міграції;

C_K - кларковий або місцевий фоновий вміст хімічного елементу в частині біосфери.

Інтенсивність міграції елементу в системі (P_x) оцінюють за співвідношенням тієї кількості елементу, що переходить в рухомий стан (db) за одиницю часу (dt) до загальної кількості елементів в системі (b):

$$P_x = db/(b \times dt).$$

У випадку, коли інтенсивність міграції не змінюється з часом, кількість елементу (b) в будь-який момент часу (t) може бути розрахована за співвідношенням:

$$b = b_0 e^{P_x(t-t_0)},$$

де b_0 - відповідає кількості елементу в системі в момент часу t_0 .

Ступінь захоплення речовиною елементу характеризують **коефіцієнтом розподілу** (k), який визначається як відношення масової концентрації елементу в речовині (мінералі, організмі) до вмісту цього елементу в середовищі (ландшафті, атмосфері) чи агенті переносу (повітрі, водному розчині, магмі тощо). Якщо фіксація елементу M здійснюється відразу кількома речовинами (Q, R, S), то доцільним є використання валового коефіцієнту розподілу:

$$K_M = \alpha K_M^Q + \beta K_M^R + \gamma K_M^S,$$

де K_M^Q, K_M^R і K_M^S – є мольними частками осадження речовин Q, R і S , відповідно.

В ідеальному випадку коефіцієнти розподілу мають визначатися як функції температури, тиску та складу. Порівняння розподілу хімічних елементів, особливо рідкісних, в різних системах зручно здійснювати за допомогою геохімічних спектрів, які будуються за кларками концентрації елементів в аналізованих компонентах.

Склад хімічних елементів, які входять до живих організмів, визначає характер обміну речовин між організмом і середовищем. Один і той самий хімічний елемент різними організмами утилізується в різних кількостях. Неоднакові також кількісні співвідношення між елементами, які споживаються живими організмами. Більшість живих організмів здійснюють обмін газоподібними елементами з атмосферою у процесі дихання. Інші хімічні елементи можуть надходити в організм з їжею. Рослини і мікроорганізми поглинають їх із ґрунту. Таким чином виникають трофічні або харчові ланцюги, які визначають шляхи міграції хімічних елементів: ґрунт - рослина, ґрунт – мікроорганізми, рослини – тварини, водні розчини - рослини, водні розчини – живі організми, тварини – тварини-хижаки. Для життєвого типу обміну речовин між організмами та навколишнім середовищем характерне переважаюче поглинання хімічних елементів організмами над поверненням їх у навколишнє середовище.

Міграційні витрати хімічних елементів ідуть в основному на формування живих організмів і тільки незначна їх частина повертається в навколишнє середовище (наприклад при відмиранні окремих частин у рослин).

Організми рослин формуються у двох сферах – атмосфері та ґрунті. Як показник міграційної активності елементу в різних типах ґрунтів і їх горизонтів використовується **коефіцієнт**

накопичення - відношення вмісту елементу в даному типі ґрунту або його горизонту до вмісту цього елемента в ґрунтоутворюючій породі:

$$K_n = C_{гр} / C_{пор}$$

та елювіально-аккумулятивний коефіцієнт (K_{ea}):

$$K_{ea} = 1 - ((C_B^{гр} C_A^{пор}) / (C_A^{гр} C_B^{пор})),$$

де $C_{A,B}^{гр}$ і $C_{A,B}^{пор}$ - концентрація “нерухомого” елементу А і мігруючого елементу В в ґрунті і породі (в % об’єму). Цей коефіцієнт відповідає відносній втраті елементу. При використанні подібних коефіцієнтів слід пам’ятати, що в ландшафті немає абсолютно нерухомих елементів. Всі елементи мігрують, хоча і з різною швидкістю. Часто один і той же елемент рухається під впливом різних чинників в різних напрямках.

У процесі росту і розвитку хімічні елементи накопичуються у рослинах. Цей процес називають **біогенною аккумуляцією мінеральних сполук**. Біогенна аккумуляція відповідає відчуженню хімічних елементів з ґрунту, тривалість якого відповідає тривалості життя організмів. У ґрунті цей процес здійснюється кожен рік на відміну від інших природних біоценозів. Більша частина хімічних елементів з ґрунту виводиться з урожаєм. Прижиттєві типи обміну речовини полягають не тільки у відчуженні хімічних елементів, а й у їх частковому поверненні. Жива речовина, створюючи інтенсивні міграційні потоки хімічних елементів, здійснює величезну геохімічну роботу, беручи участь у процесах вивітрювання та ґрунтоутворення.

Після відмирання організмів процес обміну з навколишнім середовищем триває, але зі зміною напрямків міграційних потоків і характеру реакцій обміну. Головними процесами є розкладання органічних сполук, їх мінералізація з вивільненням мінеральних (зольних) елементів і синтез якісно нових органо-мінеральних сполук типу гумусу. Одночасно утворюються і прості солі, оксиди, гідроксиди і складніші мінеральні утворення – вторинні глинисті мінерали. В усіх таких процесах беруть участь живі організми. Отже, розклад мертвих органічних залишків є функцією живої речовини. Ці процеси проходять як із затратою енергії, так і з її вивільненням та подальшою аккумуляцією.

Найактивнішим компонентом біосфери є ґрунт. Він містить стільки ж біомаси та енергії, скільки жива речовина Землі. Проте роль живої речовини і ґрунту у біологічному кругообігу різна. В першому випадку міграційний потік хімічних елементів витрачається на утворення живої речовини (ґрунт при цьому є джерелом хімічних елементів); в другому, навпаки, ґрунт „приймає” неорганічну речовину, але вже мертву. Міграційний потік пов’язаний з вивільненням хімічних елементів з мертвої біомаси.

Розрізняють чотири типи руйнування органічних залишків з вивільненням хімічних елементів і подальшим їх залученням у нові біогеохімічні цикли:

- I - консервування рослинних залишків, відоме як торфоутворення та торфонакопичення;
- II - гниття органічних залишків за участі анаеробних мікроорганізмів;
- III - аеробне розкладення органічних залишків як складова частина процесів гуміфікації (найпоширеніші процеси на поверхні суходолу, які призводять до утворення гумусової оболонки);
- IV - сухе тління органічних залишків в умовах жаркого клімату та нестачі вологи, де роль мікроорганізмів незначна, а „працює” в основному ґрунтова фауна.

Перелічені типи деструкції органічних залишків відрізняються за швидкістю вивільнення з них хімічних елементів, що позначається на тривалості біогеохімічного циклу. Найдовший він в умовах прохолодного та вологого клімату, коли органічні залишки надовго консервуються з утворенням торфу. В умовах теплого клімату біогеохімічний цикл короткочасний. Схему руйнування відмерлих органічних залишків і шляхи міграції продуктів руйнування можна розглядати як завершальний біогеохімічний цикл кругообігу речовин у системі ґрунт – рослина, де проявляється вся багатогранність біогенної міграції хімічних елементів, які проходять у наступних процесах:

- створення живих організмів;
- концентрування хімічних елементів з утворенням гірських порід (коралові вапняки, вугілля, торф, нафта);
- утворення нових хімічних сполук типу гумусових кислот та вторинних глинистих мінералів.

Вміст та розподіл елементів над континентами та океанами неоднаковий. В приземному шарі повітря над континентальними областями, вільними від впливу промислових підприємств, мають місце такі зростаючі порядки концентрацій важких металів, мг/м^3 : n-10: Zn, Cu, Mn, Cr, Pb, V, Ni, As; n: Cd, Se, Co; Hg – 1-2; Sb – близько 1; Sc – 0,1-1,0. Хоча міграція основних мас аерозолів проходить у тропосфері, невелика їх частина потрапляє в стратосферу, де перебуває від 4 до 14 років. Розмір цих частинок: 0,2 – 2 мкм . Їх перенесення відбувається переважно зі сходу на захід дуже швидкими повітряними течіями. У стратосфері немає парів води. Вважають, що видалення аерозолів пов'язано з утворенням сульфатів (сульфатне вимивання). Склад аерозолів континентального і океанічного походження значно відрізняється. В аерозолях, що потрапили в атмосферу з поверхні континентів, на рівні кларків земної кори містяться такі типові елементи, як кремній, алюміній, залізо, титан, цирконій, лантан, скандій. В океанічних аерозолях домінують катіогенні елементи морських солей: натрій, магній, кальцій, стронцій. Одночасно для аерозолів характерна підвищена концентрація деяких важких металів та близьких до них полівалентних елементів: миш'яку, сурми, вісмуту.

Для оцінки вибіркової акумуляції хімічних елементів в аерозолях використовують **коефіцієнт аерозольної акумуляції**:

$$K_a = A/K,$$

де A – вміст елемента в твердій фазі аерозолю;

K – кларк елемента в гранітному шарі континентальної земної кори.

Концентрація певних елементів у континентальних аерозолях зумовлена кількома причинами. Перша з них – склад вихідного матеріалу, що потрапляє у тропосферу як аерозольні частинки. Якщо б вітром переносилися тільки дрібні уламки гірських порід, то склад аерозольних частинок мав би бути ідентичним складу літосфери. Але розвіюванню піддаються переважно пухкі продукти вивітрювання і ґрунту. У верхньому горизонті продуктів вивітрювання концентрація деяких елементів збільшена внаслідок їх накопичення в рослинних рештках, гумусі або на поверхні глинистих частинок. Встановлено, що концентрації металів у континентальному пилу та ґрунті близькі. Отже, дисперсні частинки, що потрапили з поверхні суші у тропосферу, можуть бути збагачені деякими елементами. Мінеральний пил, що міститься в приземному шарі тропосфери над покладами руд, містить збільшені концентрації металів за рахунок розвіювання рихлих продуктів вивітрювання, збагачених рудними елементами. Як правило, збагаченість металами пухких продуктів вивітрювання значно менша за ту, що її знаходять в аерозолях. Концентрація деяких важких металів в сотні разів перевищує їх кларкові значення для літосфери. Ймовірно, що збагачення аерозолів такими металами проходить у тропосфері.

Розсіяні у тропосфері хімічні елементи перебувають у різних формах, в тому числі паро-газовій. В цій формі присутні йод, миш'як та ртуть, а також важкі метали – свинець, цинк, мідь. Ці елементи тісно пов'язані з найдрібнішими частинками аерозолів розміром менше 0,5 мкм . Існує рухома рівновага між елементами у паро-газовій формі і фіксованими на поверхні дрібних частинок аерозолів. Водночас є елементи, маса яких перебуває переважно у відносно великих частинках аерозолів. Це - алюміній, залізо, скандій, барій, лантан та деякі інші.

У складі аерозолів присутні три групи хімічних елементів:

- I - елементи, що входять до складу морських солей, з яких складаються ядра конденсації океанічних аерозолів (магній, кальцій, калій, стронцій, хлор, сульфатна сірка та натрій);
- II - елементи континентального детритового походження (алюміній, залізо, скандій, цирконій, марганець, ванадій тощо). Носії цих елементів представлені дрібнодисперсними уламками крихких продуктів вивітрювання гірських порід;
- III - важкі метали (ртуть, цинк, мідь, кадмій та близькі до них елементи зі змінною валентністю - миш'як, сурма, вісмут). Основна маса цих елементів потрапляє в атмосферу в паро-газовій формі, в тому числі внаслідок життєдіяльності організмів.

Отже, диференціація хімічних елементів в системі: поверхня суші – тропосфера – поверхня океану є результатом тривалої діяльності живої речовини, а існуюча динаміка циклічного масообміну елементів третьої групи обумовлена переважно біогеохімічними процесами.

Захоплення розсіяних елементів рослинністю залучає їх до особливої форми руху – **біологічної міграції**. Враховуючи неоднакове фізіологічне значення різних елементів, можна припустити, що інтенсивність їх залучення в цей процес неоднакова. Для оцінки інтенсивності біологічного поглинання елемента слід порівняти його вміст у рослинах і у джерелі, з якого цей елемент надходить. Участь кожного хімічного елемента у біологічному кругообігу характеризує **коефіцієнт біологічного поглинання** (КБП), який є відношенням вмісту елемента в золі сухої біомаси до його вмісту в гірських породах. Всі елементи за інтенсивністю біологічного поглинання можна поділити на дві групи. До першої належать ті, концентрація яких у золі більша, ніж у земній корі. Особливо активно захоплюється бор, бром, йод, цинк і срібло (КБП>10).

Для значної частини елементів КБП<10, але більше за одиницю – мідь, молібден, марганець, стронцій, свинець, кобальт, нікель тощо. Їх важлива фізіологічна роль чітко не встановлена або припускається. Активно поглинається ртуть, селен, миш'як і деякі інші елементи, токсичні для тварин навіть у невеликих кількостях. До другої групи належать елементи з низькою інтенсивністю поглинання, які мають КБП менше за одиницю. Деякі з них присутні у земній корі переважно в формах, важко доступних для рослин (галій, цирконій, титан, лантан), інші – токсичні й тому поглинаються обмежено (фтор, уран).

Ступінь інтенсивності поглинання хімічного елемента прямо пропорційна коефіцієнту біологічного поглинання. Її розраховують за формулою

$$A_x = x/P_x;$$

де x – вміст хімічного елемента в золі рослин;

P_x – вміст хімічного елемента в гірській породі або ґрунті, на якому росте рослина.

Різні хімічні елементи поглинаються рослинами з різною інтенсивністю, тому їхній КБП різний. За значенням КБП всі хімічні елементи поділяють на чотири групи:

- 1) енергійного накопичення – елементи, КБП яких перевищує 10 (P, S, Cl, Br, I);
- 2) сильного накопичення – елементи, КБП яких коливається від 1 до 10 (Ca, K, Mg, Zn, B, Si, Sr);
- 3) слабого накопичення і середнього захоплення, елементи КБП яких менше 1 (Mn, F, Ba, N, Cu, Co, Pb, Sn, As, No, Hg, Ag, Br);
- 4) слабого захвату – елементи, КБП яких менше 0,1 (Si, Al, Fe, Ti, Sr, Li, Ta, Bi, Cd, Nb тощо).

Інтенсивність біологічного поглинання розсіяних елементів не залежить від їх вмісту у земній корі. Наприклад, цирконію в гранітному шарі континентів у кілька разів більше, ніж цинку, але інтенсивність біологічного поглинання цирконію в 13 разів менша. Незначна участь цирконію у біологічних процесах пояснюється перевагою форм, важко доступних для рослин.

Інтенсивність поглинання різна для зональних типів рослинності й має видові особливості. Елементи із значеннями КБП, не набагато більшими або меншими за одиницю можуть переходити з першої групи в другу, і навпаки. Наймінливіші числові значення КБП має стронцій: в одних рослинах його КБП опускається до 0,1 і нижче, в інших досягає 20-30. Інтенсивність біологічного поглинання розсіяних елементів змінюється не тільки в зональних типах рослинності рівнин, і за вертикальними поясами рослинності гірських районів.

Використовують три основні методи вираження хімічного складу біологічних об'єктів: з **розрахунку на живу (сиру) масу організму, на масу сухої органічної речовини і на золу**, тобто на кількість мінеральних речовин, що містяться в організмі. Кожний з цих способів розрахунку застосовується в різних цілях. За порівняння складу живої речовини і літосфери використовують, як правило, дані про вміст хімічних елементів у золі. На глобальному рівні одні з найзагальніших параметрів, що характеризують специфіку хімічного складу біосфери, – кларки концентрації елементів, розраховані на сиру масу живої речовини, які Перельман назвав **біофільністю елементів**. Найбільшу біофільність мають вуглець (7800 КК), азот (160 КК) і водень (70 КК). Висока біофільність у сірки, фосфору, кальцію, калію, бору, бром, цинку, йоду, срібла.

Біогеохімічні провінції – області на поверхні Землі, які розрізняються за вмістом хімічних елементів, з якими пов'язані певні біологічні реакції з боку місцевої флори і фауни. Склад ґрунту впливає на підбір, розподіл рослин і на їх мінливість під впливом тих чи інших хімічних сполук або хімічних елементів, які містяться в ґрунтах. Межі поширення певної флори або фауни в

межах однієї ґрунтової зони нерідко збігаються з областю розвитку відомих гірських порід чи геологічних формацій (наприклад специфічні рослини на гірських схилах, кислих ґрунтах). Різка нестача або надлишок кількості хімічного елемента в середовищі спричиняє в межах даної біогеохімічної провінції біогеохімічні ендемії.

За генезисом (походженням) виділяють два **типи біогеохімічних провінцій**:

I - біогеохімічні провінції – у певних ґрунтових зонах. Це окремі плями або області з нестачею того чи іншого хімічного елемента в середовищі. Наприклад, для зон підзолистих та дерново-підзолистих ґрунтів Північної півкулі, які простягаються майже через всю Євразію, характерні біогеохімічні провінції, пов'язані з нестачею йоду, кальцію, кобальту, міді тощо. На сусідніх чорноземах це не спостерігається. Причиною є те, що Са, Со, Си легко вимиваються з підзолистих ґрунтів;

II - біогеохімічні провінції та ендемії, які зустрічаються в будь-якій географічній зоні. Вони виникають на фоні первинних або вторинних ареалів розсіювання рудних речовин родовищ, соляних відкладень, вулканічних вивержень. Цей тип провінцій пов'язаний із надлишковим вмістом хімічних елементів у середовищі.

Хімічні елементи, які утворюють добре розчинні сполуки в ґрунтових умовах, викликають найсильнішу реакцію флори. У межах біогеохімічних провінцій розрізняють два **види концентрування організмами хімічних елементів**:

груповий - коли всі види рослин в даній провінції тією чи іншою мірою накопичують певний хімічний елемент;

селективний – коли певні організми-концентратори накопичують той чи інший хімічний елемент незалежно від рівня його вмісту в середовищі.

Відомо понад 30 хімічних елементів, з якими пов'язано утворення біогеохімічних провінцій, ендемій - хвороб, які виникають внаслідок нестачі або надлишку у ґрунтах, воді і кормах життєво необхідних хімічних елементів, та появи організмів-концентраторів (Li, B, Be, C, N, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Co, Zn, As, Se, Br, Mo, I, Ba, Pb, U тощо).

На основі вивчення вмісту хімічних елементів (хімічної екології) біогеохімічних провінцій у практику боротьби з відповідною ендемією у біогеохімічних провінціях широко увійшло використання хімічних елементів (B, Cu, Mn, Co, I тощо) як добрив або підкормки тварин. На основі вивчення вмісту хімічних елементів у ґрунтах і рослинах був створений біогеохімічний метод пошуку корисних копалин. У геологічному минулому біогеохімічні провінції відігравали значну роль у відборі та зміні флори та фауни.

Біогеохімічні ендеміки (endemos - місцевий) – форми рослин, мікроорганізмів, а іноді й тварин, поширення яких обмежено біогеохімічною провінцією. Поява біогеохімічних ендеміків, пов'язана з впливом геохімічних факторів середовища, спостерігається найчастіше у гірських районах, де різко проявляється хімічна мозаїчність. До біогеохімічних ендеміків належать рослини різних груп – мохи, папороті, хвойні тощо. Наприклад, є рослини, які ростуть виключно у ґрунтах, багатих на цинк, інші – на нікель, хром, кобальт, селен тощо. Біогеохімічні ендеміки можуть служити індикаторами, вказуючи на присутність у ґрунті того чи іншого мінералу.

Рослини-індикатори тісно пов'язані з певними екологічними умовами, які можуть кількісно або якісно оцінюватись за присутністю цих рослин. На територіях біогеохімічних провінцій виникають **біогеохімічні ендемії**. У разі нестачі або надлишку одного або кількох мікроелементів в організмі, або збіднення на нього організму при надлишку інших мікроелементів, виникає порушення обміну речовин, в тому числі мінерального, що тягне за собою розлад функції органів або їх систем, призводить до зміни структури тканин. Наприклад, нестача фосфору, кобальту і міді або нестача кальцію при надлишку солей фосфору, є причиною порушень фосфорно-кальцієвого обміну і руйнування кісткової тканини. У разі йодної нестачі порушується функція щитовидної залози (ендемійний зоб), що призводить до затримки росту тощо.

У зоні формування техногенних геохімічних аномалій токсиканти включаються в біогеохімічні цикли, що веде до виникнення патогенних для живих організмів і небезпечних для здоров'я людей провінцій з: гіпомікроелементозами (Cu- хвороба Менкеса з важким ураженням центральної нервової системи, Zn – уроджені пороки розвитку, Mn – діабет);

гіпермікроелементози (Pb – свинцева енцефалопатія, Cd – кадмієві риніти, нефропатія, кардіоміопатія, Hg – хвороба Мінамату, енцефалопатія).

Оцінка рівня аномального вмісту ХЕ проводиться за **коефіцієнтом концентрації** (K_c), що розраховується як відношення вмісту елемента i -го виду в досліджуваному об'єкті (C_i) до фонового значення (C_ϕ):

$$K_c = C_i / C_\phi.$$

На заміну фонового значення забруднювача можна використовувати його величину ГДК ($C_{ГДК}$). У цьому випадку визначається **коефіцієнт техногенного геохімічного навантаження** (K_i):

$$K_i = C_i / C_{ГДК}.$$

У випадку полікомпонентної техногенної аномалії розраховується **сумарний показник забруднення** (СПЗ) по формулі:

$$СПЗ = \sum K_i - (n-1)$$

де n – кількість компонентів в полікомпонентній аномалії.

Як критерій оцінки **еколого-геохімічного стану компонентів довкілля** використовується сумарний показник вмісту токсикантів (Z_c):

$$Z_c = \sum K_c - (n-1).$$

Якщо $Z_c < 16$, вважають, що рівень забруднення допустимий; $Z_c = 16-32$ – помірний; $Z_c = 32-128$ – небезпечний; $Z_c > 128$ – надзвичайно небезпечний.

Для визначення ступеня забруднення річкових донних відкладів використовують «ігео-класи» (табл. 1.2).

$$I\text{-geo}_n = \log_2(C_n / 1,5B_n),$$

де C_n – концентрація ХЕ у донних відкладах (фракція менше 0,02 мм);

B_n – геохімічна фоновіа концентрація ХЕ;

1,5- коефіцієнт природних флуктацій.

Сумарний коефіцієнт ноосферної концентрації (C_n) показує наскільки збільшено вміст ХЕ в окремих продуктах в порівнянні з навколишнім природним середовищем:

$$C_n = \sum C_i / N_{ni},$$

де C_i – вміст ХЕ у продукті;

N_n – кларки ХЕ у біосфері;

i – кількість елементів з аномальним вмістом.

За значенням $I\text{-geo}_n$ можна визначати рівень забруднення донних відкладів і техногенне навантаження на водні екологічні системи (табл.1.3).

Найбільше значення C_n характерне для вугілля, при спалюванні якого в ландшафт надходить близько 25 елементів. Нижче значення для нафти і газу, хоча з ними надходить надлишкова кількість кадмію, йоду, гелію, аргону.

Для характеристики територіальних особливостей геохімічного техногенного впливу використовують **регіональний сумарний коефіцієнт ноосферної концентрації** (C_n^s):

$$C_n^s = \sum D_i C_{ni},$$

де D_i – техногенний тиск.

Таблиця 1.2- Значення концентрацій основних важких металів по ігео-класам

ХЕ	Фон	Ігео-класи (класи геоаккумуляції)						
		0	1	2	3	4	5	6
Fe	4,72	7,08	14,16	28,32	56,64	>56,64	-	-
Mn	850	1275	2550	5100	10200	20400	40800	>81600
Cd	0,3	0,45	0,9	1,8	3,6	7,2	14,4	>28,8
Zn	95	142,5	285	570	1140	2280	4560	>9120
Pb	20	30	60	120	240	480	960	>1920
Cu	45	67,5	135	270	540	1080	2160	>4320
Ni	68	102	204	408	816	1632	3264	>6528
Co	19	28,5	57	114	228	456	912	>1824
Cr	90	135	270	540	1080	2160	4320	>8640

As	13	19,5	39	78	156	312	624	>624
Hg	0,4	0,6	1,2	2,4	4,8	9,6	19,2	>38,5

Примітка: концентрації ХЕ в мг/кг; Fe - в %.

Таблиця 1.3- Характеристика рівнів забруднення по ігео-класам

Ігео-клас	Рівень забруднення	Техногенне навантаження	Екологічні зони, класи екологічного стану
0	не забруднений	слабке (мало небезпечне)	зона норми, клас задовільного стану
1	від не забрудненого до помірно забрудненого		
2	помірно забруднений	помірний (помірно небезпечне)	зона ризику, клас несприятливого стану
3	середньо забруднений		
4	сильно забруднений	сильне (небезпечне)	зона кризи, клас дуже несприятливого стану
5	від сильного до надзвичайного забруднення		
6	надзвичайно забруднений	надзвичайне (надзвичайно небезпечне)	зона лиха, клас катастрофічного стану

Технофільність – це відношення річного видобутку елементу (Д) до його кларку в земній корі (К):

$$T=D/K$$

Наприклад:

$$T_{Fe}=(3,1 \times 10^8)/4,65=6,6 \times 10^7$$

$$T_{Mn}=(6,0 \times 10^6)/0,1=6,0 \times 10^7$$

$$T_{Cu}=(5,4 \times 10^6)/(4,7 \times 10^{-3})=1,1 \times 10^9$$

$$T_{Ag}=(8,0 \times 10^3)/(7,0 \times 10^{-6})=1,1 \times 10^9$$

Найбільш технофільним елементом є вуглець ($T_C=1,1 \times 10^{11}$). Найменше технофільні Y, Ga, Cs, Th. Розмах коливань технофільності вимірюється в мільйонах, а контрасти кларків – в мільярдах. Це друга корінна відмінність ноосфери від біосфери: техногенез призводить до зменшення геохімічної контрастності ноосфери.

Деструктивна активність (ступінь небезпеки) елементу:

$$D_A=T/B,$$

де B- біофільність елементу.

Наприклад:

$$D_{Hg}=10^4 n-10^5 n,$$

$$D_{Cd,F}=10^3 n,$$

$$D_{Sb,As, U, Pb}=10^2 n,$$

$$D_{Se, Be, B, Sn}=10 n$$

Техногенний геохімічний тиск - кількість елементу, що виводиться із техногенного потоку в природний. Відношення цього показника до одиниці площі називають **модулем техногенного геохімічного тиску** (t/km^2). Найбільші (0,5-1,0) модулі техногенного тиску у натрію, хлору, кальцію, заліза, найменші (10^{-5} - 10^{-7}) – у літію, срібла, золота, вольфраму, ртуті, талію.

Екологічний ризик – кількісна оцінка впливу нанесеної техногенезом небезпеки геологічному середовищу, здоров'ю, життю людей чи об'єктам її життєдіяльності. Величина екологічного ризику ($R_{ГС}$) обчислюється за формулою:

$$R_{ГС}=r_{ГХ}+r_{ГГ}+r_{ГІ}+r_{ІС},$$

де $r_{ГХ}$, $r_{ГГ}$, $r_{ГІ}$, $r_{ІС}$ - відповідно геохімічний, гідрохімічний, інженерно-гідрогеологічний, інженерно-сейсмологічний елементи ГС.

Оцінка геохімічного ризику базується на оцінці внутрішньої (переважно пов'язаної з харчовим ланцюгом) і зовнішньої (геохімічне забруднення ландшафту) фаз. В загальному плані ризик визначається як добуток об'єму (Q) надходження в організм людини ХЕ (в кратності перевищення ГДК) на коефіцієнт ризику (k) по кожному забруднювачу:

$$r_{\text{гх}} = \sum Qk.$$

Аналіз структури елементів екологічного ризику свідчить про постійність дії в основному двох факторів – геохімічного і гідрогеохімічного, при переважанні першого.

Для визначення величини відносного накопичення ХЕ (це важливо для прийняття послідовних заходів швидкого реагування і попередньої оцінки медико-екологічного впливу забруднення кожним поллютантом) обчислюють значення **показника відносного накопичення** (ПВН):

$$\text{ПВН} = \text{ПАН} / C_{\text{ф}},$$

де ПАН- показник абсолютного накопичення ХЕ;

$C_{\text{ф}}$ - фоновий (кларковий) вміст ХЕ в ґрунтах.

Практична частина

1. Скласти ряди абсолютного і відносного накопичення металів з допомогою табл. 1.4. На які елементи слід звернути увагу під час медично-екологічних досліджень і розробки профілактичних заходів?

Таблиця 1.4- Вміст хімічних елементів в ґрунтах в межах техногенних геохімічних аномалій поблизу промислового центру

Елемент	Площа аномалії, км ²	Збільшення концентрації елементів в порівнянні з фоновим вмістом в геохімічних ландшафтах, $n \times 10^{-3} \%$	Техногенна складова елементів, т	ПАН, т/км ²	ПОН
Pb	103	1	824	8	
Zn	200	1,3	2080	10,4	
Ti	65	2	1040	16	
Cr	150	1	1200	8	
V	75	1	600	8	
Ga	450	0,5	2160	4,8	
Cu	105	1	840	8	

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Охарактеризуйте суть поняття “біогеохімічні провінції”.
2. Як поділяють біогеохімічні провінції за походженням?
3. Охарактеризуйте види концентрування хімічних елементів живими організмами.
4. Охарактеризуйте поняття “біогеохімічні ендеміки” та “біогеохімічні ендемії”.
5. Що розуміють під терміном малий біологічний кругообіг?
6. Що розуміють під терміном великий геологічний кругообіг?
7. Які типи обміну речовин включає повний біогеохімічний цикл?
8. Охарактеризувати життєвий тип обміну речовин.
9. Які ви знаєте етапи посмертного типу обміну речовин?
10. Охарактеризувати типи руйнування органічних залишків.
11. Охарактеризувати аерозолі природного та антропогенного походження.
12. Яким чином здійснюється міграція аерозолів в атмосфері?
13. Яким чином оцінюється акумуляція хімічних елементів в аерозолях?
14. Якими причинами зумовлена концентрація елементів у континентальних аерозолях?
15. Пояснити механізм процесу сорбції важких металів аерозольними частинками.
16. Які групи хімічних елементів входять до складу аерозолів?
17. Чим зумовлена диференціація та динаміка циклічного масообміну елементів третьої групи?

Домашнє завдання

1. За рік в біосфері в результаті біологічної фіксації утворюється 92 млн. т зв'язаного азоту. Втрати його по причині денітрифікації 82 млн. т. Скільки заводів продуктивністю 1500 т аміаку за добу фактично заміняють біосинтез?
2. Знайти тривалість кругообігу атмосферного O_2 через біогенний цикл. Масу атмосфери Землі прийняти $5,9 \times 10^{15}$ т. Частка кисню по масі 23,1%, щорічна продукція біосфери $2,32 \times 10^{11}$ т.
3. Частка вуглекислого газу по масі в атмосфері Землі 0,047%. Визначити тривалість циклу для Карбону в атмосфері. Використати дані попередньої задачі.
4. Розташуйте стадії в такому порядку, щоб утворився замкнутий кругообіг фосфору: фосфор гірських порід; фосфати ґрунту, фосфоровмісні сполуки в живому організмі на суходолі, фосфор поверхневого і підземного стоку, фосфоровмісні сполуки в живому організмі в океані, фосфати донних відкладів.
5. Оцінити ступінь небезпеки вживання в їжу моркви, що росте на ґрунті з вмістом бору 100 мг/кг, якщо в урожай переходить 3% бору (урожай моркви 300 ц/га). При вмісті бору менше 1 мг/кг ваги людини в організмі відчувається його дефіцит, а при 190 мг/кг – токсична дія. Щоденна норма надходження моркви 300 г. Щільність ґрунту $1,4 \text{ кг/дм}^3$, глибина орного шару 40 см. Дати токсикологічну характеристику сполук бору.

Індивідуальне завдання

1. Визначити обсяг виношення мінерального азоту з дренажним стоком за рік:

Параметри	Варіанти					
	1	2	3	4	5	6
	торф	пісок	супісок	суглинок	торф	супісок
Рівень ґрунтових вод Δ , м	1,0	1,2	1,3	0,8	0,9	1,0
Середня вологість w , %	55	10	12	25	60	15
Мінеральний азот N_M , кг/га	100	90	110	80	100	90
Органічний азот N_v , кг/га	18	20	15	16	20	17
Інтенсивність напірного живлення P , $\text{м}^3/\text{міс.га}$	0					

Нижче наведено приклад, який допоможе впоратися з завданням:

1. Визначити обсяг виношення мінерального азоту з дренажним стоком за рік з торфовища. Глибина залягання ґрунтових вод 1м, середня вологість 60%, з органічними речовинами надходить 20 т/га азоту, інтенсивність напірного живлення $0,0 \text{ м}^3/(\text{міс.га})$.

Визначаємо параметри, які характеризують капілярні властивості ґрунту:

$$\alpha = 3,3 \ln(w_{\text{пв}} - w_0) / (w_{\text{ппв}} - w_0) = 3,3 \ln(80 - 35) / (70 - 35) = 0,83$$

$$\lambda = \alpha n(\Delta - 0,25) = 0,83 \times 5,0(1 - 0,25) = 3,11,$$

де w_0 , $w_{\text{пв}}$, $w_{\text{ппв}}$ – відповідно, максимальна молекулярна, повна, максимальна розрахункова вологоємність (табл. 1.5);

Таблиця 1.5- Середні значення водно-фізичних характеристик різних типів ґрунту

Ґрунт	K_f , м/доба	$w_{\text{пв}}$	w_0	$w_{\text{ппв}}$	ρ , кг/м^3
% об'єму ґрунту					
Пісок	0,1-5,0	10	35-40	12-18	1600
Супісок	0,01-0,05	12	40-45	15-20	1500
Суглинок	0,001-0,1	15-20	45-50	25-30	14500
Торф	0,1-5,0	35-45	70-80	60-70	200-300

α - коефіцієнт міграції (внесення у водойму) i -ї речовини.

Обчислюємо запас води в ґрунті при середній розрахунковій вологості:

$$v = 10000 \Delta p w / (100 \rho_{\text{вод}}) = 60 \times 1 \times 300 \times 10000 / (100 \times 100) = 1800 \text{ м}^3/\text{га},$$

де 100 - перевід вологості з % в частки одиниці;

10000 - перерахунок на га, м^2 ;

$\rho_{\text{вод}}$ - густина води, кг/м^3 .

Середня відносна вологість ґрунту:

$$\Theta = (w - w_0) / (w_{\text{пв}} - w_0) = ((60 - 35) / (80 - 35))^5 = 0,053.$$

Значення дренажного стоку за вегетаційний період:

$$q = K_{\phi}((\Theta - \exp(-\lambda)) / (1 - \exp(-\lambda)))^{30} = 3((0,53 - \exp(-3,11)) / (1 - \exp(-3,11)))^{30} \times 12 \times 10 = 95 \text{ м}^3/\text{га},$$

де 12- кількість місяців у році;

10- перерахунок величини дренажного стоку, м³/га.

Відносний дренажний стік:

$$q' = q / (v + q) = 95 / (1800 + 95) = 0,05.$$

Вміст рухливих речовин у ґрунті:

$$C_N = (0,07N_M + 0,02N_{\gamma} + 0,0002N_0) = (0,07 \times 200 + 0,02 \times 100 + 0,0002 \times 20000) = 20 \text{ кг/га}.$$

Питоме винесення речовин:

$$w'' = C_N q' = 20 \times 0,05 = 1,0 \text{ кг/(год.га)}.$$

Концентрація мінерального азоту в дренажному стоці:

$$C_{Nq} = 1,0 \times 1000 / 95 = 10,5 \text{ мг/дм}^3.$$

Розрахована величина більша значення рибогосподарського ГДК=0,02 мг/дм³.

Завдання для самостійної роботи

Теоретична частина

- 1.Поняття про біохімічне районування та його таксони.
- 2.Принципи біогеохімічного районування. Біохімічне районування України.
- 3.Особливості регіонального картографування і районування.
- 4.Біогеохімічні епідемії.
- 5.Порівняльна характеристика зональних та інтразональних біогеохімічних провінцій.
- 6.Біогенна міграція елементів та її закономірності.
- 7.Кругообіг речовин у біосфері та його біогеохімічні параметри.
- 8.Біогеохімічні особливості гумусосфери.
- 9.Біогеохімічний цикл карбону в умовах антропогенезу.
- 10.Поняття про ноосферу. Етапи еволюції біосфери.
- 11.Вплив техногенезу на біосферні процеси.
- 12.Вплив техногенної міграції елементів на генезис ноосфери.
- 13.Основні положення праць В.І.Вернадського стосовно ноосфери.
- 14.Вплив рослин на хімічні зміни у довкіллі та біотестування стану екосистем.
- 15.Фактори формування хімічного складу рослин. Розподіл хімічних елементів в органах рослин і їх часова динаміка.
16. Біохімічні методи пошуку покладів корисних копалин та оцінка стану середовища.
17. Схарактеризувати біохімічні властивості хімічного елементу, скориставшись даними таблиць.

Практична частина

З допомогою нижче представлених таблиць:

1. Знайти Кларки концентрації алюмінію і кремнію в осадовій, гранітній і базальтовій оболонці Землі.
2. Визначити здатність алюмінію, хрому, марганцю і кобальту до мінералоутворення.
3. Розрахувати кількість генетичних типів родовищ Mg, Mn, Fe, Si .
4. Складовими граніту є: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O. Визначити коефіцієнт накопичення титану в граніті.
5. Розташувати елементи I, Pb, U, Sr, P, S в ряд за інтенсивністю поглинання рослинами.
6. Визначити коефіцієнт біологічного поглинання калію.
7. Розрахувати коефіцієнти біогенної міграції A_{x1} і A_{x2} кальцію.
8. Обчислити коефіцієнт водної міграції натрію.
9. Розташувати елементи в ряд за їх спроможністю до міграції: I, O, F, Br, Li, Na, K, Rb, Al, Fe, Cr, Mn.
10. Визначити таласофільність і біофільність бром.

Кількість власних мінералів хімічного елементу

Елемент	Кількість мінералів	Елемент	Кількість мінералів	Елемент	Кількість мінералів
O	1364	Zn	61	Hg	16
H	908	Bi	61	Mo	15
Si	532	Ti	60	Th	12
Ca	385	Ba	60	Pd	11
Si	369	V	59	W	11
Al	320	Ag	50	La	9
Fe	300	Ni	49	Aw	9
Na	222	Be	47	Ge	8
Mg	191	Se	37	I	8
Cu	184	Te	34	Pt	8
P	179	Cl	33	Cd	5
Mn	171	Ni	32	Tl	5
As	170	Co	28	In	3
Pb	168	Sr	26	Sc	2
B	112	Li	24	li	2
C	112	Nb	23	Br	1
K	106	Sn	22	Cs	1
U	101	U	21	Ru	1
Cl	97	Zr	18	Rh	1
F	86	Cr	17	Os	1
Sb	74	Ta	17		

Розповсюдженість елементів у гірських породах(ваг. %).

Елемент	Хондрити	Дуніти	Базальт, габро	Діорит, андезит	Граніт	Глини, сланці
Li	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Be	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
B	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
C	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$
N	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
O	35,0	42,5	43,5	46,0	52,8	47,0
F	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Na	$7 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	1,94	3,0	0,66	2,50
Mg	14,0	25,9	4,5	2,18	1,34	1,87
Al	1,30	0,45	8,76	8,85	10,45	8,05
Si	18,0	19,0	24,0	26,0	23,8	29,5
P	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
S	2,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Cl	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
K	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-1}$	2,3	2,28	2,50
Ca	140	0,7	6,72	4,65	2,53	2,96
Sc	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ti	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,9	0,8	0,45	0,45
V	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Cr	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Fe	25,0	9,85	8,56	5,85	3,33	4,65
Co	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Ns	1,35	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Ga	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Ge	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
As	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Se	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Br	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Rb	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Sr	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Y	$8 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$

Zr	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Nb	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Mo	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Розповсюдженість елементів у гірських породах.
(в атомних одиницях по відношенню до 10^6 атомів кремнію)

Елемент	Хондрити	Дуніти	Базальт, габро	Діорит, андезит	Граніт	Глини, сланці
H	-	-	-	-	-	-
He	-	-	-	-	-	-
Li	$6,75 \cdot 10^1$	$1,06 \cdot 10^1$	$2,52 \cdot 10^2$	$3,11 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$1,02 \cdot 10^2$
Be	$6,23 \cdot 10^1$	$3,28 \cdot 10^0$	$5,19 \cdot 10^0$	$2,15 \cdot 10^1$	$5,3 \cdot 10^1$	$3,91 \cdot 10^0$
B	$2,86 \cdot 10^1$	$1,36 \cdot 10^1$	$5,40 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,09 \cdot 10^2$
C	$5,19 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^3$	$9,74 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$	$2,17 \cdot 10^3$	$9,81 \cdot 10^4$
N	$1,12 \cdot 10^1$	$6,32 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	$1,24 \cdot 10^2$	$5,47 \cdot 10^3$
O	$3,43 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^6$	$3,18 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	$2,64 \cdot 10^6$	$3,89 \cdot 10^6$
F	$2,31 \cdot 10^2$	$7,77 \cdot 10^2$	$2,28 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$3,65 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$
Ne	-	-	-	-	-	-
Na	$4,75 \cdot 10^4$	$3,66 \cdot 10^4$	$9,85 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	$1,04 \cdot 10^5$	$3,38 \cdot 10^4$
Mg	$9,04 \cdot 10^5$	$1,57 \cdot 10^6$	$2,16 \cdot 10^5$	$9,67 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$6,48 \cdot 10^4$
Al	$7,79 \cdot 10^4$	$2,46 \cdot 10^4$	$3,79 \cdot 10^5$	$3,54 \cdot 10^5$	$2,47 \cdot 10^5$	$4,56 \cdot 10^5$
Si	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
P	$2,52 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^2$	$5,28 \cdot 10^3$	$5,57 \cdot 10^3$	$1,96 \cdot 10^3$	$2,93 \cdot 10^3$
S	$9,76 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^2$	$1,09 \cdot 10^3$	$6,72 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Cl	$3,12 \cdot 10^2$	$2,08 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^2$	$3,04 \cdot 10^2$	$5,87 \cdot 10^2$	$5,31 \cdot 10^2$
Ar	-	-	-	-	-	-
K	$3,40 \cdot 10^3$	$1,13 \cdot 10^3$	$2,48 \cdot 10^4$	$6,34 \cdot 10^4$	$7,41 \cdot 10^4$	$6,87 \cdot 10^4$
Ca	$5,45 \cdot 10^4$	$2,58 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,43 \cdot 10^4$	$7,44 \cdot 10^4$
Sc	$2,09 \cdot 10^1$	$1,64 \cdot 10^1$	$6,23 \cdot 10^1$	$5,97 \cdot 10^0$	$5,77 \cdot 10^0$	$2,6 \cdot 10^1$
Ti	$1,62 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$4,17 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$
V	$2,14 \cdot 10^2$	$1,16 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$	$2,11 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^2$
Cr	$7,53 \cdot 10^3$	$5,69 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^1$	$1,04 \cdot 10^1$	$4,17 \cdot 10^1$	$2,26 \cdot 10^2$
Mg	$5,71 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$4,26 \cdot 10^3$	$2,35 \cdot 10^3$	$9,46 \cdot 10^2$	$1,44 \cdot 10^3$
Fe	$6,93 \cdot 10^5$	$2,60 \cdot 10^5$	$1,79 \cdot 10^5$	$1,13 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$7,02 \cdot 10^4$
Co	$2,12 \cdot 10^3$	$5,04 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^1$	$1,82 \cdot 10^1$	$7,35 \cdot 10^0$	$3,4 \cdot 10^1$
Ni	$3,58 \cdot 10^4$	$5,04 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$	$1,01 \cdot 10^1$	$1,18 \cdot 10^1$	$1,9 \cdot 10^2$
Cu	$2,4 \cdot 10^2$	$4,65 \cdot 10^1$	$1,82 \cdot 10^2$	$5,93 \cdot 10^1$	$2,72 \cdot 10^1$	$1,05 \cdot 10^1$
Zn	$1,2 \cdot 10^2$	$6,78 \cdot 10^1$	$2,32 \cdot 10^2$	$1,19 \cdot 10^2$	$7,96 \cdot 10^1$	$1,44 \cdot 10^2$
Ga	$6,75 \cdot 10^0$	$4,24 \cdot 10^0$	$3,09 \cdot 10^1$	$3,09 \cdot 10^1$	$2,48 \cdot 10^1$	$5,06 \cdot 10^1$
Ge	$2,16 \cdot 10^1$	$2,04 \cdot 10^0$	$2,42 \cdot 10^0$	$2,22 \cdot 10^0$	$1,67 \cdot 10^0$	$3,24 \cdot 10^0$
As	$1,98 \cdot 10^1$	$9,35 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$6,83 \cdot 10^{-2}$	$5,48 \cdot 10^{-2}$	$8,94 \cdot 10^{-1}$
Br	$9,79 \cdot 10^{-1}$	$9,25 \cdot 10^{-1}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$6,07 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^0$	$8,84 \cdot 10^0$
Kr	-	-	-	-	-	-
Rb	$9,14 \cdot 10^0$	$3,46 \cdot 10^1$	$6,15 \cdot 10^1$	$1,25 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^2$	$2,74 \cdot 10^2$
Sr	$1,78 \cdot 10^1$	$1,68 \cdot 10^1$	$5,87 \cdot 10^2$	$9,84 \cdot 10^2$	$2,97 \cdot 10^2$	$6,05 \cdot 10^2$
Y	$1,40 \cdot 10^0$	-	$2,63 \cdot 10^1$	-	$3,16 \cdot 10^1$	$3,97 \cdot 10^1$
Zr	$5,14 \cdot 10^1$	$4,86 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^2$	$3,08 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$2,58 \cdot 10^2$
Nb	$5,04 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^0$	$8,03 \cdot 10^1$	$2,32 \cdot 10^1$	$1,87 \cdot 10^1$	$2,53 \cdot 10^1$
Mo	$9,79 \cdot 10^{-1}$	$3,07 \cdot 10^1$	$2,75 \cdot 10^0$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$9,02 \cdot 10^{-1}$	$2,45 \cdot 10^0$
Tc	-	-	-	-	-	-
Ru	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
Rh	$10 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-
Ag	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
In	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Sn	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Sd	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Te	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
I	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Xe	-	-	-	-	-	-
Cs	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ba	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
La	$3 \cdot 10^{-5}$	-	$2,7 \cdot 10^{-3}$	-	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Ce	$5 \cdot 10^{-5}$	-	$4,5 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Pr	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$4 \cdot 10^{-4}$	-	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Nd	$6 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Pm	-	-	-	-	-	-
Sm	$2 \cdot 10^{-5}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	$9 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Eu	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Gd	$4 \cdot 10^{-5}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	$9 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Tb	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$8 \cdot 10^{-5}$	-	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Dy	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Ho	$7 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Er	$2 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Tm	$4 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-5}$	-	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Yb	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Lu	$3,5 \cdot 10^{-6}$	-	$6 \cdot 10^{-5}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Hf	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Ta	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
W	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Re	$8 \cdot 10^{-8}$	-	$7,1 \cdot 10^{-8}$	-	$6,7 \cdot 10^{-8}$	-
Os	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-
Ir	$48 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	$6,3 \cdot 10^{-7}$	-
Pt	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
Au	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	-	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Hg	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	-	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Tl	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Bi	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Th	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
U	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$

Розповсюдженість елементів в літосфері, ґрунті і наземних рослинах (ваг. %)

Елемент	Літосфера	Ґрунт	Рослини (в золі)
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
B	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$
F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$
Na	2,50	0,63	2,0
Mg	1,87	0,63	7,0
Al	8,05	7,13	1,40
Si	29,5	33,0	15,0
P	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	7,0
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	5,0
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
K	2,50	1,36	3,0
Ca	2,96	1,37	3,0
Ti	0,45	0,46	0,1
V	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Mg	$1 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$
Fe	4,65	3,8	1,0
Co	$1,8 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Zn	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Se	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Zr	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	-
Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ag	$7 \cdot 10^{-6}$	$(1 \cdot 10^{-3})$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Sn	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
I	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$N \cdot 10^{-4}$
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$N \cdot 10^{-2}$
Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$

Hg	$8,310^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-7}$
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ra	$8,3 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Th	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	-

Хімічний склад морської води і основні сполуки хімічного елементу

Елемент	Концентрація, мг/л	Сполуки, в формі яких елемент знаходиться
H	108000	H ₂ O
He	0,00005	He
Li	0,2	Li ⁺
Be	0,000006	Be(OH) ¹⁺ ; Be(OH) ₂
B	4,6	B(OH) ₃ ; B(OH) ₂ O ¹⁻
C	28	HCO ₃ ¹⁻ , HCO ₃ , CO ₃ ²⁻
N	0,5	NO ₃ ¹⁻ , NO ₂ ¹⁺ , NH ₄ ¹⁺ , N ₂
O	857000	H ₂ O, O ₂ , SO ₄ ²⁻
F	1,3	F ¹⁻
Ne	0,001	Ne - газ
Na	10,5	Na ¹⁺
Mg	1,35	Mg ²⁺ , MgSO ₄
Al	0,01	
Si	3	Si(OH) ₄ , Si(OH) ₃ O ¹⁻
P	0,07	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ¹⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₃ PO ₄
S	885	SO ₄ ²⁻
Cl	19000	Cl ¹⁻
Ar	0,6	Ar
K	380	K ¹⁺
Ca	400	Ca ²⁺ , CaSO ₄
Sc	0,00004	
Ti	0,001	
V	0,002	VO ₂ (OH) ₃ ²⁻
Cr	0,00005	
Mg	0,002	
Fe	0,01	Fe(OH) ₃
Co	0,005	Co ²⁺ , CoSO ₄
Ni	0,002	Ni ²⁺ , NiSO ₄
Cu	0,003	Cu ²⁺ , CuSO ₄
Zn	0,01	Zn ²⁺ , ZnSO ₄
Ga	0,00007	
As	0,003	HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ¹⁻ , H ₃ AsO ₄ , H ₂ AsO ₃
Se	0,004	SeO ₄ ²⁻
Br	65	Br ¹⁻
Kr	0,0003	Kr
Rb	0,12	Rb ¹⁺
Sr	8	Sr ²⁺ , SrSO ₄
Y	0,0003	
Nb	0,00001	
Mo	0,01	MoO ₄ ²⁻
Ag	0,0003	AgCl ₂ ¹⁻ , AgCl ₃ ²⁻
Cd	0,00011	Cd ²⁺ , CdSO ₄
In	0,02	
Sn	0,0005	
Xe	0,001	
Cs	0,005	Cs ¹⁺
Ba	0,03	Ba ²⁺ , BaSO ₄
La	0,0003	
Ce	0,0004	
W	0,0001	WO ₄ ²⁻
All	0,000004	AuCl ₄
Hg	0,00003	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ¹⁻
Tl	0,00001	Tl
Pb	0,0002	
Rn	0,6	Rn
Ra	1	
Tn	0,0007	

U	0,003	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻
---	-------	---

Середній вміст хімічного елементу в живій речовині

Елемен	Вміст, ваг. %	Елемент	Вміст, ваг. %	Елемент	Вміст, ваг. %	Елемент	Вміст, ваг. %
O	70,0	Cl	2*10 ⁻²	Zn	5*10 ⁻⁴	As	3*10 ⁻⁵
C	18,0	Fe	1*10 ⁻²	Rb	5*10 ⁻⁴	Co	2*10 ⁻⁵
H	10,5	Al	5*10 ⁻³	Cu	2*10 ⁻⁴	Li	1*10 ⁻⁵
Ca	5*10 ⁻⁵	Ba	3*10 ⁻³	V	n*10 ⁻⁴	Mo	1*10 ⁻⁵
K	3*10 ⁻¹	Sr	2*10 ⁻³	Cr	n*10 ⁻⁴	Y	1*10 ⁻⁵
N	3*10 ⁻¹	Mn	1*10 ⁻³	Br	1,5*10 ⁻⁴	Cs	1*10 ⁻⁵
Si	2*10 ⁻¹	Ba	1*10 ⁻³	Ge	10 ⁻⁴	Se	<10 ⁻⁶
Mg	4*10 ⁻²	Th	n*10 ⁻³	Ni	5*10 ⁻⁵	U	<10 ⁻⁶
P	7*10 ⁻²	Ti	8*10 ⁻⁴	Pb	5*10 ⁻⁵	Hg	n*10 ⁻⁷
Si	5*10 ⁻²	F	5*10 ⁻⁴	(Sn)	(5*10 ⁻⁵)	Ra	n*10 ⁻¹²
Na	2*10 ⁻²						

Ряди біогенної міграції

Група елементів	Інтенсивність накопичення	A _x				
		100n	10n	n	0,n	0,0n – 0,00n
Елементи біологічного накопичення	дуже сильного	P,S, Cl,Br, I				
	сильного		Ca,Na,K,Mg, Sr,Zn,B,Ge			
Елементи біологічного поглинання	середнього		Mn,F,Ba,Ni,Cu, Ga,Ca,Pb,Sn,As, Mo,Hg,Ap,Ra			
	слабкого				Si,Al,Fe,Ti,Zr,Rb,V, Cr,Li,U,Nb,Tn,Sc, Be,Cs,Ta,W,Sb,Cd	

ТЕМА 2. ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ ГЕОХІМІЧНОГО ФОНУ І АНОМАЛЬНОГО ВМІСТУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ

Теоретична частина

Обробка геохімічних даних базується на таких ключових поняттях як **геохімічне поле**, **геохімічний фон**, **геохімічна аномалія**. Найбільш коректним є опис *геохімічного поля* як простору, що охарактеризований кількісним вмістом хімічних елементів. Визначення геохімічного поля як “геохімічно однорідної області, єдність якої обумовлена значним просторовим накопиченням якої-завгодно групи чи асоціації елементів” є дуже близьким (за виключенням вимоги значного накопичення елементів) до ферсманівського визначення геохімічної провінції. Таке трактування поняття “геохімічного поля” вносить додаткові просторові і генетичні обмеження, які навряд чи можна вважати виправданими, оскільки вони суттєво звужують поняття “поля”.

Геохімічне поле є інтегрованим виразом розділення хімічних елементів в геологічних утвореннях і визначається внутрішніми (властивості атомів та іонів) та зовнішніми (параметри середовища) чинниками. Враховуючи поширеність елементів в земній корі, можна зробити висновок, що геохімічні поля літосфери сформовані обмеженим переліком типоморфних елементів (O, Si, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, P, H, C, Mn, S), які власне й визначають перебіг хімічних реакцій та фізико-хімічні умови середовища, формуючи таким чином склад порід, геологічних тіл, тектонічних блоків тощо. Решта елементів розсіяні в сформованому мінеральному каркасі і мігрують в тій обстановці, що створена головними елементами. Їх диференціація може стати вирішальною при формуванні геохімічних полів в об'єктах нижчого рівня.

Геохімічні поля завжди є композицією сингенетичних та епігенетичних складових. Для сингенетичних процесів характерна узгодженість поведінки головних породоутворюючих елементів та елементів-домішок, а для епігенетичних – порушення первинних розподілів,

досягнення максимальних рівнів диференціації і концентрації елементів. Особливо значним є вплив на геохімічне поле процесів циркуляції легко рухомих фаз (газ, рідина), які транспортують розчинені компоненти. Взагалі, відносно однорідна будова поля концентрацій є одним з доказів відсутності вторинних змін, оскільки епігенетичні процеси призводять не тільки до змін вмісту та форм знаходження елементів, характеру зв'язку між ними, а й до структурної перебудови геохімічного поля.

Геохімічні поля є цілісними системами, які можуть існувати самостійно і складаються з елементарних ланок, що взаємодіють між собою, але не можуть формуватися ізольовано від об'єктів вищого ієрархічного рівня – поле концентрацій елементарних ландшафтів є залежним від поля концентрацій геологічної споруди. В загальному випадку можна говорити, що процеси диференціації речовини зумовлюють трирівневу будову геохімічних полів: рівень мобілізації, фоновий рівень (переважно незмінені породи) та рівень накопичення. Найчастіше в геохімії основним об'єктом досліджень є рівень накопичення, якому власне й відповідають родовища корисних копалин.

Вивченню об'єктів, що представляють рівень мобілізації речовини приділялось, як правило, набагато менше уваги - переважно в тих випадках коли вони надійно ідентифікувалися як **первинні геохімічні ореоли** родовищ. Ще менш дослідженим наразі є фоновий рівень геохімічного поля, вивчення якого здійснювалось, в основному, з метою визначення базового рівня для нормування геохімічних даних.

Просторовий розподіл парагенетичних асоціацій елементів, а також співвідношення областей виносу і привнесення формують **структуру геохімічного поля**. В структурі геохімічного поля знаходять відображення всі рівні концентрування. Фоновий рівень геохімічного поля формується процесами розсіяння речовини і перенесеної з цією речовиною енергії. Відповідні цьому рівню процеси відбуваються в повній узгодженості з другим началом термодинаміки - самочинний розвиток систем відбувається в напрямку зростання ентропії та розсіяння енергії. В областях мобілізації та накопичення ентропія зменшується, а самоорганізація речовини відображається в закономірних геохімічних структурах. Надвисока впорядкованість розподілу елементів може підтримуватись лише за рахунок безперервного надходження енергії, оскільки розсіяння починається відразу ж після зменшення потоку енергії. Можна вважати, що характер геохімічних полів є інтегральним відображенням енергетичних потоків на даній території. Таким чином, геохімічне поле можна трактувати як систему асоціацій хімічних елементів та форм їх знаходження в геологічному просторі і часі, багаторівнева структура якої формується в результаті прояву процесів диференціації. Відтак, концентрація елементу в кожній точці (x, y, z) геохімічного поля залежить від його вихідної (на момент утворення мінералу, породи, геологічного тіла) кількості (M_{0j}) в системі, часу який минув від початкового моменту (t), змін кількості елементу в системі (ΔM_j) та енергетичного потоку в даній точці за цей період (A):

$$C_j = f(M_{0j}, \Delta M_j, t, A, x, y, z)$$

Зрозумілою є необхідність дискретного опису геохімічного поля по основним компонентам довкілля – літосфері, гідросфері та атмосфері, з виділенням відповідних фонових та аномальних рівнів концентрації. Водночас, врахування взаємодії лише трьох фаз речовини (тверда речовина, рідина і газ) недостатньо для створення коректної моделі міграції елементів в зоні **гіпергенезу**, утворення якої власне й є основними об'єктами досліджень геохімії довкілля. Адже в цій специфічній зоні на існуючі співвідношення (інваріантність, моноваріантність та біваріантність) між числами компонентів і фаз, та можливими змінами температури і тиску суттєвим чином впливає життєдіяльність організмів, які є одночасно і донорами і акцепторами енергії, каталізаторами реакцій та носіями речовини. Опис їх взаємодії з іншими компонентами неможливий без вивчення відображення геохімічного поля в біологічних системах.

Поняття **геохімічного фону** є одним з базових для застосування геохімічних методів, як при пошуках корисних копалин, так і при екологічних дослідженнях. Саме визначення фонових діапазону концентрацій дозволяє виділяти області мобілізації та накопичення елементів. Фон відповідає “нормальному” розподілу елементів сформованому за відсутності збурюючих чинників. У зв'язку з відносністю даного поняття фон не можна розрахувати, його можна лише

оцінити з певною точністю. Водночас, саме відносність поняття геохімічного фону робить його універсальним інструментом при вивченні процесів різного генезису, розділенні природної та техногенної складової розподілу елементів тощо. Вільним від значної кількості методичних недоліків є спосіб розрахунку геохімічного фону за загальним вмістом хімічного елементу в досліджуваній геохімічній системі. В цьому випадку кларк елементу є геохімічним фоном земної кори, а будь-яке відхилення від фонового рівня є результатом диференціації речовини і може бути обґрунтовано з позицій хімічної термодинаміки.

На жаль, такий спосіб розрахунку мало придатний для широкого вжитку оскільки передбачає наявність детальної інформації про кількісне співвідношення всіх компонентів системи та концентрацію елементів в них, що не завжди можливо. Саме тому геохімічний фон визначають за модальним значенням вмісту хімічного елементу чи іншого геохімічного параметру (рН, Eh, кларк концентрації, хімічний потенціал тощо) в межах геохімічно однорідної ділянки (системи).

Відсутність направленості (невпорядкованість) потоків енергії в фонових областях геохімічних полів зумовлює нормальний закон розподілу макрокомпонентів, як носіїв енергії системи. Геохімічно подібні до типоморфних елементів мікроелементи зазвичай наслідують нормальний закон розподілу, розподіл інших (рідкісних та розсіяних) елементів зазвичай асиметричний, хоча основними їх носіями залишаються породоутворюючі мінерали. Відмінність величин фонових вмістів елементів в літосферній, гідросферній та атмосферній складових геохімічних систем є відображенням рівноважних розподілів між фазами при даному співвідношенні типоморфних елементів в конкретних термобаричних умовах (закриті системи) та певних значень хімічного потенціалу цілком рухомих компонентів (відкриті системи). Важливу інформацію про стан геохімічної системи можна отримати за рахунок вивчення субфонових частин геохімічного поля, тобто сукупностей зразків, рівень концентрацій в яких відповідає фоновому, але просторовий розподіл і характер кореляційних зв'язків набувають рис властивих досліджуваним процесам та аномаліям: закономірне чергування підвищених і понижених концентрацій навіть при постійному балансі привнесення-виносу, зростання асиметрії розподілу тощо.

Геохімічна аномалія є областю в якій вміст хімічного елементу або значення іншого геохімічного параметру (Eh, рН тощо) значимо (на обумовлену величину) відрізняється від геохімічного фону. Аномалії можуть бути позитивними – значення вищі за фонові, або від'ємними – значення нижчі за фонові: дуже малі і дуже високі рівні концентрацій елементів, згідно закону загального розсіювання, є маловірогідними. Тому аномалії відповідають менш вірогідним (порівняно з фоновим) станам системи і можуть утворюватись лише за умови, як мінімум, енергетичного впливу на неї. Аномальні ділянки є областю розвитку невластивих фоновому геохімічному полю процесів, асоціацій елементів та форм їх знаходження. Аномалії можуть бути глобальними, регіональними, локальними, точковими тощо (рудні тіла, родовища та рудні поля також є геохімічними аномаліями). Аномалії можуть виділятися суб'єктивно, за апіорною інформацією на підставі геологічного досвіду та із застосуванням імовірнісно-статистичних критеріїв. При цьому, єдиного підходу до вирішення питання: яке відхилення від фону (C_f) є "значимим", тобто які значення параметру задовольняють вимогам аномальності, на сьогодні не існує. З точки зору класичної математичної статистики при нормальному законі розподілу аномальні значення повинні відрізнятись від фонових на потроєну величину середньоквадратичного відхилення фону з врахуванням похибок аналізів. Водночас, при вирішенні конкретних завдань в геохімії часто використовують інші, і менш, і більш жорсткі критерії виділення аномального рівня концентрацій. В кожному конкретному випадку домінуючим чинником є очікувана величина корисного сигналу за якого можлива надійна ідентифікація досліджуваного явища чи процесу.

При логнормальному розподілі, який, як багатьма вважається, є більш характерним для рідкісних і розсіяних елементів, використовується той же спосіб підрахунку аномального рівня концентрацій, однак середнє квадратичне відхилення розраховують за логарифмованими значеннями параметру:

$$C_A \geq C_\Phi (\text{antlg}\sigma_{lg})^{-t/\sqrt{m}}$$

де t відповідає обраному рівню жорсткості при виділенні аномалій ($t > 0$, чим вищі значення параметру, тим вищий нижній рівень аномальних значень і менша вірогідність віднесення до аномалій фонових значень);

m – кількість точок, якими зафіксована аномалія.

Характеристичними параметрами аномалій є також їх ефективні (виявлені) розміри (ширина по профілю, площа та об'єм простору з аномальними концентраціями) та контрастність. Остання визначається за величиною фону, середнім квадратичним відхиленням і максимальними значеннями концентрацій (параметрів) в аномаліях:

$$\gamma = (\lg C_A - \lg C_\Phi) / \sigma_{lg}$$

Найбільш традиційним шляхом встановлення фонових значень при зйомці та пошуках є створення однорідних вибірок і визначення в їх межах параметрів розподілу елементів. Попри поширеність такого підходу він не позбавлений ряду суттєвих методичних недоліків. Зокрема:

- однорідність вибірки на першому етапі визначається якістю геологічної документації, яку важко співставити у випадку залучення інформації з різних джерел;
- застосування параметричної статистики є виправданим у випадку, коли закон розподілу відомий заздалегідь, що неможливо, оскільки реальні дані звичайно аномальні та полімодальні;
- набір даних дуже часто “обрізаний” зверху та знизу, або містить проби з аномально високими концентраціями. Відтак, висновки зроблені по результатам застосування параметричних методів є достатньо умовними.

Серед непараметричних методів в геохімії зарекомендували себе робастні методи, які передбачають застосування різноманітних вагових функцій, в результаті чого аномальним значенням надається мала вага і мінімізується їх вплив на статистичні оцінки. Застосування методів непараметричної статистики дозволяє отримати статистичні оцінки розподілу з вужчими довірчими межами, ніж параметричні. Так, середнє квадратичне відхилення по одній і тій же вибірці з 25 проб, визначене параметричним і непараметричними методами, відрізняються в 3-8 разів.

Аномально високі і аномально низькі вмісти є маловірогідними, тож в момент припинення або ослаблення дії антиентропійних чинників такого потоку розпочинаються самочинні реакції розсіяння і утворюються **вторинні (епігенетичні) ореоли розсіяння**, тобто області підвищених концентрацій елементів, які виникли в результаті епігенетичних по відношенню до рудного тіла (збурюючого об'єкта) процесів. На відміну від первинних ореолів концентрація елементів у вторинних ореолах завжди вища за фонову, хоча рівень такого перевищення може бути дуже незначним. Розміри вторинних ореолів звичайно значно більші за розміри збурюючих чинників – вони сягають сотень метрів і навіть кілометрів. Форма знаходження елементів у вторинних ореолах найчастіше є безмінеральною (адсорбція глинами тощо).

Вторинні ореоли класифікують за компонентами середовища, в яких зафіксовані області підвищених концентрацій: **літохімічні** - в породах, корах вивітрювання і ґрунтах; **гідрогеохімічні** – в підземних та поверхневих водах; **атмохімічні** - в підземній і надземній атмосфері; **біогеохімічні** – в організмах. Природні літохімічні аномалії зумовлені геолого-структурними особливостями району, його металогенією, мінеральним складом та петрогеохімічними особливостями порід, а також фізико-хімічними умовами міграції елементів і їх комплексних з'єднань. Крім того, в районах тектонічної магматичної активізації часто спостерігають аномальні вмісти елементів, які є не відповідними літологічному та формаційному складам вивчених геологічних тіл. Такі аномалії є відображенням потужних енергетичних потоків, які формують асиметричний розподіл набору елементів у всіх породах в межах свого впливу. І дійсно, підвищені концентрації Bi, As, Sb, Hg, Sn, Be, Li, F тощо, часто є свідченням відкритості геологічної системи.

Для позначення простору, у всіх породних відмінах якого спостерігається концентрування однієї і тієї ж групи хімічних елементів, було введено поняття “**прозорі геохімічної зони**”, а відповідні наскрізні елементи часто називають “нехарактерними”, підкреслюючи цим відсутність видимого зв'язку із складом порід і домінуючий вплив хімічного потенціалу цілком рухомих

компонентів. При цьому, звичайно, не можна говорити про повну відсутність впливу фонового геохімічного поля, оскільки і потік наскрізних елементів і склад порід зони завжди формуються під впливом геохімічного поля вищого рівня. Рівні концентрації елементів в центральній частині ореолів розсіяння над родовищами можуть перевищувати фонові у 10-15 і, навіть, у сотні разів. В таких випадках можна говорити про існування екстремальних еколого-геохімічних ситуацій. Типові асоціації хімічних елементів, що концентруються в деяких типах рудних родовищ та їх ореолах розсіяння наведені в табл. 1. Переважна більшість цих елементів є сильними токсикантами (табл. 2.1, 2.2).

Таблиця 2.1 - Асоціації хімічних елементів, що концентруються в деяких типах рудних родовищ та їх ореолах розсіяння (за С.В.Григорян, 1987)

Тип родовища	Геохімічна асоціація
Апатитові	P-Sr-Ce-La-Y-Yb-Zn-Nb-Mo-Pb-Ba-Sn-Ni-Co-Zn-Cr-V-Sc-Ga-Mn
Рідкіснометалеві пегматити	Li-Pb-Cs-Nb-Sn-Ta-W-Be-As
Залізорудні (скарнові)	Mn-Pb-Cu-Zn-Ni-V-Sn-Sr-B-Zr-Mo-Co-Fe-Ti-Cr-Y-Sc
Вольфрам-молібденові (скарнові)	Ba-Ag-Pb-Zn-Sn-Cu-W-Mo-Co-Ni-Be-V-Y
Вісмутіві (скарнові)	As-Pb-Ag-Zn-Co-Cu-Bi-Ni
Поліметалічні (скарнові)	Sb-Cd-Ag-Pb-Cu-Ni-Bi-Co-Mo-Sn-W-Be
Мідисті пісковики	Cu-Ag-Pb-Ba-Bi-W-Cr-Zn-Mo
Мідно-нікелеві	Cu-Ni-Co-Ba-Pb-Zn-Ag-Bi-Sn-Be-W-Zr
Мідно-молібденові	Cu-Mo-As-Ag-Pb-Zn-Bi-Co-Ni-Be-W
Оловорудні	Sn-Pb-As-Cu-Bi-Zn-Ag-Mo-Co-Ni-W
Ртутні	Hg-Ba-Ag-Pb-Zn-Cu-Co-Ni-Sn-Mo-W
Золоторудні	Au-Sb-As-Ag-Pb-Zn-Mo-Cu-Ni-Bi-Co-Ni-W-Be
Свинцево-цинкові	Ba-As-Cu-Ag-Pb-Zn-Co-Ni-Be-V

Таблиця 2.2 – Токсичність елементів різних геохімічних класів (за В.В.Івановим, 1998)

Група небезпеки	Сидерофільні	Халькофільні	Літофільні	Атмофільні
1а	^{90}Ru	Cd, Hg, Tl	Be, ^{87}Sr , ^{238}U , ^{137}Cs , ^{131}I	^{222}Rn , ^{85}Kr
1б	Co^* , Ni^* , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{75}Se , ^{76}Ge , ^{76}As , ^{125}Sb	^{32}S , Te, Pb, Se	B, F, Cl, ^{23}Na , ^{87}Rb , ^{40}K , ^{44}Ca , Cr, V, ^{93}Nb , P, ^{232}Th , Ba	
2-3	Sn^* , Mo^* , Ge^* , W^* , Ga^* , Os, Pt	^{107}Ag , Cu, In, Zn, Mo, Bi	Li, Si, Al, Sr, Mn, Cs, Re, Sc	
4	Fe^* , Rh		K, Na, Rb, Mg, Ca, Ta, Nb, Ti	N

Примітки: 1) Sn^* - халькофільні і літофільні в земній корі; Mo^* - халькофільні в земній корі; W^* - літофільні в земній корі; 2) ^{60}Co – найбільш біологічно активні радіотоксичні нукліди; ^{59}Fe – високотоксичними є окремі з'єднання

Літохімічні (як, зрештою, і інші) аномалії можуть проявлятися не лише значною зміною вмістів елементів, але й зміною їх форм знаходження. В ряді випадків саме аномалії такого роду є причиною виникнення екологічних загроз (окислення малорухливих сульфідів металів в зонах окислення сульфідних родовищ до легко розчинних сульфатних сполук тощо).

Природні гідрогеохімічні ореоли розсіяння часто формуються при випарному концентруванні ґрунтових вод і розчиненні евапоритів, що обумовлює появу значних кількостей добре розчинних хлоридів і сульфатів натрію та кальцію. Саме з водами суттєво натрового складу пов'язана значна частина гідрогеохімічних аномалій миш'яку та бору. Значну роль відіграють процеси комплексоутворення – зростання концентрацій фульво- і гумінових кислот, а також фтору. Інтенсифікує розчинення твердої фази та більш активне надходження в водне середовище Fe^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Be^{2+} , вмісти яких можуть суттєво перевищувати ГДК.

Атмохімічні ореоли розсіяння газів ендегенного походження контролюються регіональними і локальними проникними зонами. У складі глибинних флюїдів, як правило, представлені CO_2 , H_2 , Ar, He, Hg, Rn, вуглеводнями, сірчаними сполуками, ціанідами, леткими з'єднаннями важких металів тощо. Парогазові глибинні потоки, що мігрують ослабленими тектонічними зонами, містять значні кількості пари практично всіх елементів.

За особливостями накопичення хімічних елементів виділяються два види **біогеохімічних ореолів**: **груповий**, коли підвищеним вмістом елементу характеризуються всі рослини даної місцевості, і **видовий (селективний)** - підвищений вміст характерний лише для певного виду рослин. Існування останнього виду ореолів обумовлене суперпозицією впливів наступних чинників: концентрації і форми знаходження елементу в живлячому середовищі (відмінне в різних видів); наявності (відсутності) у виду (або органу) рослин порогів поглинання елементів. Перелічені чинники можуть обумовити 1000-кратну відмінність концентрацій хімічних елементів, навіть без врахування видової спеціалізації, неспівпадіння фаз вегетації тощо.

Пошуки, при яких шляхом визначення вмісту хімічних елементів в ендегенних та екзогенних компонентах ландшафту визначаються первинні ореоли та вторинні ореоли розсіяння, а за ореолами оконтурюються області накопичення елементів (родовища, джерела забруднень тощо) отримали назву **геохімічних пошуків** (рис.2.1-2,3). Методи геохімічних пошуків виділяються у відповідності до об'єкту – **літохімічні, гідрогеохімічні, атмохімічні та біогеохімічні**. Такий поділ зумовлений в першу чергу різною інерційністю та ємністю відповідних компонентів середовища, що відображається, зокрема, і в значних відмінностях методик, що застосовуються при опробуванні порід, вод, газів і організмів, а також в різних рівнях фонових концентрацій. Побудовані за результатами пошуків карти ізоконцентрат дозволяють виділяти різні типи геохімічних аномалій та фонових ділянок в компонентах середовища. Їх порівняння дає можливість ідентифікувати процеси міграції, які призвели до концентрування елементів.

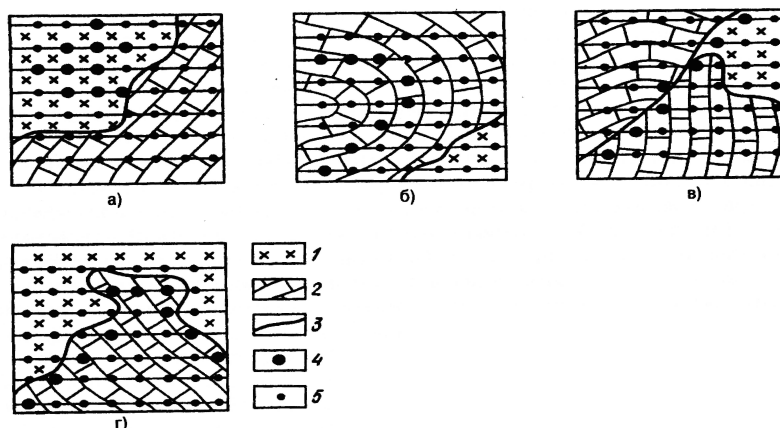


Рис.2.1. Можлива кореляція геохімічних проб:

1- граніт; 2- вапняк; 3-розривне порушення; 4-проби з аномальним вмістом металу; 5- проби з фоновим вмістом металу

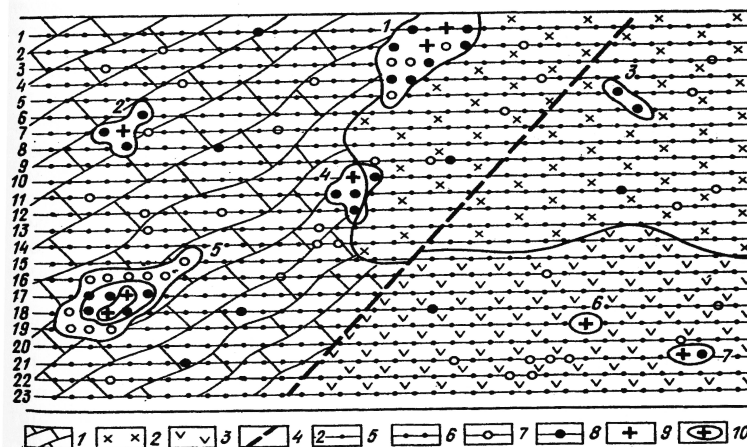


Рис.2.2. Схема виділення геохімічної аномалії:

1-ландшафт з карбонатними ґрунтотвірними породами; 2- ландшафт з кислими магматичними ґрунтотвірними породами; 3- ландшафти основного складу з ефузивними ґрунтотвірними породами; 4-розривні порушення в ґрунтотвірних породах; 5- профіль відбирання проб і його номер; 6- точки відбору проб з вмістом елементу нижче аномального; 7,8,9- проби з аномальним вмістом відповідно для дев'яти, двох корелюючих і одиничних проб; 10- геохімічна аномалія і її номер

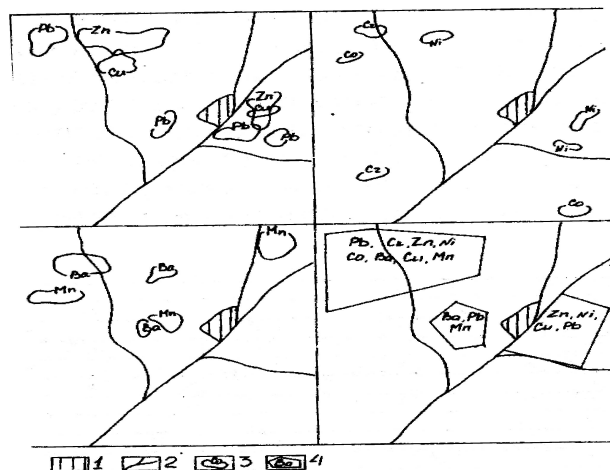


Рис. 2.3. Складання карти аномальних зон:

1- населений пункт; 2- річки; 3-границя території з аномальною концентрацією хімічного елемента в певній частині ландшафту; 4- аномальні зони

Будь-яка з аномалій в верхній частині літосфери є результатом суперпозиції впливів механічної, фізико-хімічної, біологічної та техногенної міграції. У зв'язку з наявністю тісних зв'язків між міграційними процесами виділення окремих груп процесів міграції - літогеохімічних, гідрогеохімічних, газогеохімічних, біогеохімічних, педогеохімічних тощо є недоцільним, воно просто фіксує формування ореолів розсіювання, відповідно, в породі, воді, газовій фазі, живих організмах, ґрунтах.

Позитивні геохімічні аномалії приурочені до **геохімічних бар'єрів**. За визначенням О.І. Перельмана геохімічний бар'єр є ділянкою, в межах якої на малій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів і, як наслідок, їх концентрація. Головні особливості бар'єру - різка зміна умов і концентрація елементів. Це зона, де одна геохімічна обстановка замінюється іншою: зменшення простору, який зайнятий обстановкою, призводить до переходу кількості в якість, перетворення обстановки в бар'єр (і навпаки).

Розміри бар'єрів можуть бути різними - виділяють **макро-, мезо- і мікробар'єри**. Так, у дельтах зона змішування прісних річкових і солоних морських вод є макробар'єром шириною в сотні і тисячі метрів (при довжині рік і морських акваторій у тисячі кілометрів). Рудні тіла у водоносних горизонтах артезіанських басейнів мають ширину в десятки і сотні метрів при довжині (по падінню) водоносних горизонтів у тисячі і десятки тисяч метрів (мезобар'єри). Рудні прожилки потужністю в декілька сантиметрів і міліметрів відносять до мікробар'єрів.

На геохімічних бар'єрах утворюються рудні тіла більшості родовищ, поняття про бар'єри є однією з методологічних основ вивчення геохімічних аномалій і, відповідно, воно має велике значення для розробки методики геохімічних пошуків. Вивчення бар'єрів також важливе в боротьбі з забрудненням навколишнього середовища, при організації підземного вилуговування руд, закріпленні ґрунтів у будівництві, при вирішенні інших практичних задач.

У земній корі відбувається суміщення і комплексування різноманітних геохімічних процесів, у зв'язку з чим виділяються комплексні бар'єри, які утворюються в результаті накладання двох або декількох взаємозалежних геохімічних процесів. Виділяються також

двосторонні бар'єри, що формуються при русі різних елементів до бар'єру з різних сторін. На двосторонньому бар'єрі відбувається осадження різнорідної асоціації хімічних елементів. Virізняють також латеральні бар'єри, які утворюються при русі вод у субгоризонтальному напрямку, наприклад на межі фацій, і радіальні (вертикальні) бар'єри, що формуються при вертикальній (знизу нагору або зверху вниз) міграції розчинів у зонах розломів, корях вивітрювання тощо.

У залежності від засобу масопереносу virізняють *дифузійні та інфільтраційні бар'єри*. В. С. Голубев розробив поняття про *рухомий геохімічний бар'єр* - бар'єр переміщується повільніше фільтрації води. При такому механізмі у воді перед бар'єром підвищується вміст хімічних елементів.

Інтенсивність накопичення елементу (наприклад, рудоутворення) збільшується з ростом *контрастності (S)* і *градієнту бар'єру (G)*:

$$S = m_1/m_2,$$

$$G = d_m/d_l = (m_1 - m_2)/l$$

де l - ширина бар'єру,

m_1 і m_2 – значення геохімічних показників до і після бар'єру.

Концентрація елементу на бар'єрі залежить від співвідношення осаджених “рудних” та “нерудних” компонентів. Якщо на бар'єрі осаджується тільки корисний компонент, то весь вільний простір (пори, тріщини тощо) буде заповнений рудними мінералами і руда буде багатою. Навпаки, якщо разом з рудними мінералами осаджуються інші (наприклад, SiO_2 , CaCO_3 , CaSO_4 тощо), то вони можуть “пригнітити” рудний процес і, незважаючи на високий вміст металу в рудоносному розчині, отримана руда буде бідною.

У основу класифікації геохімічних бар'єрів покладені відмінності в міграції. Виділяється два основні типи бар'єрів - *природні і техногенні*, кожен з яких поділяється на 3 підтипи: *механічні, фізико-хімічні та біогеохімічні*. Найпростішими є *механічні бар'єри* які є ділянками різкого зниження інтенсивності механічної міграції. До них приурочені різноманітні продукти механічної диференціації осадів. У місцях різкого зменшення інтенсивності фізико-хімічної міграції формуються *фізико-хімічні бар'єри* (табл.3, рис.2.4).

Вони виникають у місцях зміни температури, тиску, окислювально-відновних, лужно-кислотних та інших умов. *Біогеохімічні бар'єри* пов'язані із зменшенням інтенсивності біогенної міграції (вугільні поклади, торф, концентрації елементів у тілах організмів тощо).

Геохімічні бар'єри характерні як для *сингенетичних*, так і для *епігенетичних родовищ*, для родовищ, що руйнуються та їх ореолів. До таких бар'єрів часто приурочені вторинні геохімічні аномалії, які є важливою прямою пошуковою ознакою родовищ. Водночас геохімічні бар'єри можуть бути причиною виникнення сильно контрастних геохімічних аномалій, які не мають жодного відношення до рудних родовищ.

Геохімічна дірка є поняттям протилежним до геохімічного бар'єру, яке використовується для характеристики зон, в яких на короткій відстані різко змінюються гідрогеологічні умови, посилюється рухливість елементів, що призводить до різкого зниження концентрацій - нижче рівня чутливості методів включно.

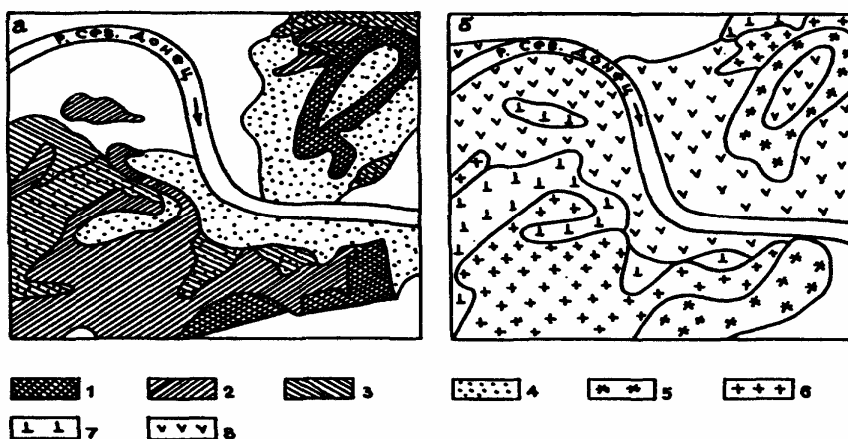


Рис. 2.5. Геохімічні бар'єри (а) і комплексні літохімічні аномалії свинцю, міді, цинку і марганцю (б). Геохімічні бар'єри: 1- об'єднаний сорбційно-сірководневий, 2- об'єднаний сорбційно-глейовий, 3 - сорбційний, 4 – випарний. Сумарний показник забруднення, розрахований по формулі Ю.С.Саєта: 5- більше 20; 6- 10-20; 7- 5-10; 8-3-5

Таблиця 2.3 – Найважливіші природні геохімічні бар'єри (за О.І.Перельманом)

Клас бар'єру	Характеристика змін на бар'єрі	Концентрування елементів
	Механічні бар'єри	
Водний (повітряний)	Більш спокійна механічна міграція	Fe, Ti, Zr, C, Cr, Nb, Th, Ta, Sn, Pd, Au, Ru, Ir, W, Hf, Os, Pt, Ph - алмазні, золоті, платинові, торієві, цирконові, титанові розсипи
	Фізико-хімічні бар'єри	
Окисний	Зростання Eh	Fe, Mn, S - в болотних та озерних рудах, сірчаних родовищах
Відновний сірководневий	Зростання Eh і пониження вмісту S ²⁻	Fe, Ni, V, Zn, Co, Cu, Pb, U, As, Cd, Hg, Ag, Se (Re, Be) - епігенетичні родовища урану, мідисті пісковики
Відновний глейовий	Пониження Eh	U, Se, Cu - епігенетичні родовища урану, самородна мідь в болотах
Сульфатний	Зростання вмісту SO ₄ ²⁻	Ba, Sr, Ca - барит і целестин
Карбонатний	Зростання вмісту CO ₃ ²⁻	Ba, Sr, Ca, Fe - кальцит, вітерит, стронціаніт, сидерит
Лужний	Зростання pH	Mg, Sr, Ca, Fe, Mn, V, Cr, Zn, Cu, Ni, Co, Ns, Cd - вторинні ореоли в карбонатних породах на ділянках окислення сульфідних руд
Кислий	Зменшення pH	Mo, Se, U, SiO ₂ - руди епігенетичних родовищ, вторинні ореоли, скрем'яніння деревини
Випарний	Зростання рівня мінералізації і випаровування води	R ⁺ , R ²⁺ , U, Mo, S, Cl, F, I, Br, Zn, N - в випарних аномаліях
Адсорбційний	Контакт малоактивних вод з сорбентами	R ⁺ , R ²⁺ , U, Mo, S, P, V, Cr, Zn, Ni, Co, Cu, As, Hg, Ra - вторинні ореоли металів в торфах і глинах
Термодинамічний	зміна температури, загального і парціального тиску газів	накопичення широкого переліку елементів в різноманітних процесах
	Біогеохімічні бар'єри	
Класи не виділені	різна	O, C, H, Ca, K, N, Si, Mg, P, S, Na, Cl, Fe, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Rb, Cu, V, Ge, Ni, As, Co, Li, Mo, I, Se, Ra вторинні ореоли і безрудні аномалії в гумусовому горизонті ґрунтів, акумуляція гуано

2.1. Перерахунок хімічних аналізів залізних руд на мінеральний склад

Мета роботи – визначити мінеральний склад залізних руд родовищ Кривого Рогу і Курської магнітної аномалії (КМА) на основі геохімічних перерахунків з використанням результатів хімічного аналізу та дати геологічну інтерпретацію отриманих результатів.

Завдання:

1. Розрахувати мінеральний склад 5-ти проб руд з двох родовищ Кривого Рогу і Курської магнітної аномалії. Розрахунки виконати на ПОЕМ.
2. По результатам перерахунку хімічного складу визначити вміст заліза в кожному окремому мінералі 5-ти проб.
3. За мінеральним складом проб визначити якість залізної руди.

4. Надати опис отриманих результатів.
5. Привести скорочений геологічний опис родовищ.

Загальні відомості

До залізних руд КМА та Кривого Рогу належать: магнетитові, магнетит-гематитові та гематит-магнетитові кварцити, а також мартитові та залізнослюдково-мартитові багаті руди. Ці типи руд суттєво відрізняються один від одного за своїми фізико-хімічними та технологічними властивостями. Певну технологічно-мінералогічну оцінку перелічених типів залізних руд можна отримати в результаті перерахунку хімічних аналізів цих руд на мінеральний склад. Перерахунки виконуються за методикою, розробленою Є.В. Євтеховим [1], О.В. Плотніковим [2], В.М. Тарасенко [3] з використанням відомих методик В.І. Пирогова [4]. При перерахунках використовуються результати хімічного аналізу залізних руд на такі компоненти як: SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , Fe загальне (Fe_s), Fe магнетиту (Fe_m). Загальна ідея перерахунку результатів хімічного аналізу проб на мінеральний склад полягає у тому, що на основі теоретичного хімічного складу мінералів, що знаходяться у пробі і повного хімічного складу самої проби розраховується вміст кожного з цих мінералів.

Порядок виконання лабораторної роботи

1. За результатами хімічних аналізів залізних руд скласти загальну для всіх проб таблицю 1.1. Вміст окислів подається в відсотках від 100%.

Таблиця 1.1- Хімічний аналіз проб залізних руд

Оксиди	Вміст оксидів 1-го аналізу, %	Вміст оксидів 1-го аналізу, скорегований до 100%	...	Вміст оксидів n-го аналізу, скорегований до 100%	Вміст оксидів n-го аналізу, %
Fe_m					
Fe_s					
SiO_2	X_1	$k X_1$		X_n	$k X_n$
TiO_2					
Al_2O_3					
Fe_2O_3					
FeO					
MgO					
SO_3					
S					
П.п.п.					
Сума					
CO_2					

2. Для кожної проби проводиться коректування результатів хімічного аналізу. Для цього додається вміст компонентів аналізу: SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 . В тому разі, якщо сума компонентів аналізу більша або менша 100%, коректування вмісту оксидів проводиться з урахуванням коефіцієнту k :

$$k = 100\% / \sum X_{i-n},$$

де $\sum X_{i-n}$ – сума вмісту окислів хімічного аналізу проби.

Примітка: Fe_m – залізо в магнетиті; Fe_s – загальний вміст заліза в пробі; П.п.п – втрати речовини при проведенні хімічного аналізу;

3. На другому етапі розраховується процентний вміст мінералів у п'яти пробах за формулами [1,2,3]:

1) Пірит = Fe піриту + S аналізу;

Fe піриту = S аналізу $\times 0,87$.

2) Апатит = CaO апатиту + P_2O_5 аналізу;

CaO апатиту = P_2O_5 аналізу $\times 1,33$;

P_2O_5 = P аналізу $\times 2,26$.

- 3) Анкерит = CaO анкериту + MgO анкериту + MnO аналізу + FeO анкериту + CO_2 аналізу;
 CaO анкериту = CO_2 аналізу $\times 0,64$;
 MgO анкериту = CO_2 аналізу $\times 0,13$;
 FeO анкериту = CO_2 аналізу $\times 0,55$;
 Fe анкериту = FeO анкериту $\times 0,778$.
- 4) Магнетит = FeO магнетиту + Fe_2O_3 магнетиту + TiO_2 аналізу;
 FeO магнетиту = Fe_m аналізу $\times 0,43$;
 Fe_2O_3 магнетиту = $\text{Fe}_m \times 0,195$;
- 5) Силікати = $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ аналізу + Fe_2O_3 силікатів + FeO силікатів + SiO_2 силікатів + CaO силікатів + MgO силікатів + H_2O силікатів + Al_2O_3 аналізу;
 Fe_2O_3 силікатів = $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ аналізу $\times 2,04$;
 FeO силікатів = FeO аналізу – (FeO магнетиту + FeO анкериту);
 SiO_2 силікатів = $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ аналізу $\times 0,5$;
 CaO силікатів = CaO аналізу – (CaO апатиту + CaO анкериту);
 MgO силікатів = MgO аналізу – MgO анкериту;
 Al_2O_3 силікатів = Al_2O_3 аналізу;
 H_2O силікатів = n.p.n. – CO_2 аналізу;
 Fe силікатів = (FeO силікатів $\times 0,778$) + (Fe_2O_3 силікатів $\times 0,7$).
- 6) Гематит = Fe_2O_3 аналізу – (Fe_2O_3 магнетиту + Fe_2O_3 силікатів);
 Fe гематиту = Fe_2O_3 аналізу $\times 0,7$.
- 7) Кварц = SiO_2 аналізу – SiO_2 силікатів.

При проведенні перерахунків мінерального складу проб слід враховувати наступне:

- якщо у хімічному аналізі проби не міститься оксид CO_2 – мінерал анкерит в пробі відсутній;
 - оскільки, в хімічних аналізах проб залізистих кварцитів з родовища ІнГОК приведена сума окислів TiO_2 та Al_2O_3 , то при перерахунках необхідно визначити відсоток кожного з окислів окремо відповідно до їхньої молекулярної маси;
 - в разі відсутності вмісту окислу TiO_2 аналізу в пробі в перерахунках мінерального складу магнетиту він не враховується;
 - при перерахунках вмісту магнетиту враховується не скоректований вміст Fe_m . Розрахунки виконуються за допомогою програми Microsoft Excel.
4. Результати розрахунків заносяться в таблиці №№ 1.2-1.3.
4. В **звіті по лабораторній роботі** крім описання результатів розрахунку мінерального складу проб руд необхідно також описати проби родовища, які запропоновані викладачем, згідно із зразком:
- опис родовища;
 - визначення типу та класу руди;
 - визначення якості руди по аналізах, їх можлива стратиграфічна приуроченість;
 - ступінь збагачення даної руди;
 - запаси родовища.

Таблиця 1.2- Вміст мінералів у пробах

Назва мінералу	Вміст мінералу в пробі, %				
	1	2	3	4	5
Пірит					
Апатит					
Анкерит					
Силікати					
Гематит					
Кварц					
Магнетит					
Сума					

Також необхідно в звіті зазначити визначений по результатам перерахунку хімічного складу проб мінеральний склад залізних руд кожної з проб. За загальним вмістом в пробі Fe гематиту та Fe магнетиту визначити якість залізної руди. Якщо в пробі Σ Fe гематиту, Fe магнетиту $< 25\%$ – аналізувався склад бідної, Σ Fe гематиту, Fe магнетиту $= 25 \div 50\%$ – середньої, Σ Fe гематиту, Fe магнетиту $> 50\%$ – багатой по вмісту заліза руди.

Тип руди визначається згідно з мінеральним вмістом проби.

Таблиця 1.3 – Вміст заліза в мінералах

Назва мінералу	Вміст заліза в мінералі, %				
	1	2	3	4	5
Fe піриту					
Fe апатиту					
Fe анкериту					
Fe гематиту					
Fe магнетиту					

Примітка: в рядок, який відповідає Fe магнетиту вноситься вміст Fe_m не скоректованого безпосередньо із хімічного аналізу проби.

Контрольні запитання

1. Як визначити до якого класу руди відноситься проба маючи лиш її хімічний аналіз?
2. Як за вмістом заліза в пробі визначити клас руди?
3. Яким чином визначається тип руди?
4. Які мінерали що вміщують залізо впливають на якість та клас залізної руди?
5. До яких типів руд залізних руд відносяться проба, якщо вміст кварцу в ній перевищує 30%?
6. Які типи залізних руд мають найбільших вміст заліза?

2.2. Підрахунок прогнозних геологічних запасів по ореолам розсіювання

Мета роботи – провести кількісну оцінку геохімічних аномалій та визначити геохімічні запаси у корінному зрудненні міді.

Завдання:

1. Провести перевірку гіпотези відповідності емпіричного розподілу вихідних даних.
2. Оцінити параметри геохімічного фону.
3. На карті «Ділянка пошуково-оціночних робіт з міді» виділити перспективні ділянки для розрахунку прогнозних геологічних запасів по ореолам розсіювання міді.
4. Визначити лінійну і майданну продуктивність на перспективних ділянках.
5. Підрахувати геохімічні запаси у корінному зрудненні міді.
6. Представити опис отриманих результатів в вигляді звіту.

Порядок виконання лабораторної роботи:

1. На першому етапі виконання лабораторної роботи на карті «Ділянка пошуково-оцінних робіт з міді» необхідно виділити перспективні ділянки для розрахунку прогнозних геологічних запасів по ореолам розсіювання міді. Вихідні дані на карті утворюють поле нормальних та аномальних значень. До аномальних значень відносяться значення вмісту міді більші, ніж $100 \times 0,001\%$ або $50 \times 0,001\%$, відповідно до варіанту завдання. Оскільки мідь не є основним породоутворюючим елементом породи ділянки, необхідно припустити що для неї характерний логнормальний тип розподілу. Для подальших розрахунків необхідно по полю нормальних значень скласти табл.2.1.

Таблиця 2.1-Нормальні значення розподілу міді по ореолу розсіювання

№ п/п	X	lgX	$lgX - (lgX)_{cp}$	$(lgX - (lgX)_{cp})^2$	$(lgX - (lgX)_{cp})^3$	$(lgX - (lgX)_{cp})^4$
1	2	3	4	5	6	7
2						
...						

N-1						
N						
Сума						

В першій колонці таблиці приводиться нумерація точок відбору проб. В другій колонці (X) – вміст міді в точці опробування. В колонці 3 приводиться значення десяткового логарифму від вмісту міді в точці опробування. В свою чергу в колонці 4 приводиться різниця значення десяткового логарифму від вмісту міді в точці опробування та його середнього значення $(\lg x)_{\text{ср}}$, яке розраховується по формулі:

$$\lg x = \sum \lg x_i / n$$

де n – кількість точок відбору проб, $\sum \lg x_i$ – сума всіх значень від $\lg X$ до $\lg X_n$.

2. На другому етапі виконання лабораторної роботи проводиться перевірка типу розподілу значень вмісту міді в межах заданої ділянки. Для цього необхідно по полю нормальних значень розрахувати середнє вибіркве, дисперсію, середнє квадратичне відхилення, оцінку асиметрії, оцінку ексцесу, відношення до асиметрії, відношення до ексцесу за формулами:

$$S_{\text{eq}}^2 = \sum (\lg x_i - \lg \bar{x})^2 / (n-1); S_{\lg} = \sqrt{S_{\lg}^2}; A = \sum (\lg x_i - \lg \bar{x})^3 / (n S_{\lg}^3); E = \sum (\lg x_i - \lg \bar{x})^4 / (n S_{\lg}^4);$$

Розраховані значення внести в таблицю 2.2.

Таблиця 2.2.- Перевірка типу розподілу

Середнє вибіркве	$\lg \bar{x}$
Дисперсія	S_{eq}^2
Середнє квадратичне відхилення	S_{\lg}
Оцінка асиметрії	A
Оцінка ексцесу	E
Відношення до асиметрії	σA
Відношення до ексцесу	σE

Під час перевірки гіпотези відповідності емпіричного розподілу нормальному або логарифмічно нормальному типу розподілу знаходять відношення вибіркових показників асиметрії та ексцесу до їх стандартних відхилень, оцінки яких близькі до значень:

$$\sigma A = \sqrt{6/n}, \sigma E = \sqrt{24/n}$$

Якщо кожне із відношень $|A| / \sigma A$ та $|E| / \sigma E$ менше трьох, то гіпотеза про відповідність емпіричного розподілу приймається, якщо більше трьох – відхиляється.

3. На третьому етапі роботи необхідно оцінити параметри геохімічного фону C_ϕ і аномальний вміст із 5% рівнем значимості Ca_1 , з 10% рівнем значимості Ca_2 та з 15% рівнем значимості Ca_3 .

Геохімічний фон C_ϕ розраховується по формулі:

$$C_\phi = 10(\lg X)_{\text{ср}} \times \psi n(t),$$

де S_2/\lg – дисперсія;

$\psi n(t)$ – значення функції по Ачисону і Брауну знаходять по таблиці, розташованій в додатку А; $(\lg X)_{\text{ср}}$ – середнє вибіркве; $(\lg X)_{\text{ср}}$ та S_2/\lg беруть з Таблиці 2.2- “Перевірка типу розподілу”

Аномальний вміст із 5% рівнем значимості Ca_1 , з 10% рівнем значимості Ca_2 та з 15% рівнем значимості визначаються по формулам:

$$Ca_1 = C_\phi \times e(3S); Ca_2 = C_\phi \cdot e(3S/\sqrt{2}); Ca_3 = C_\phi \times e(3S/\sqrt{3}),$$

де S – середнє квадратичне відхилення беруть з табл. 2.2.

По результатам розрахунків методом інтерполяції значень аномальних полів будується карта ізоліній змісту C_ϕ , Ca_1 , Ca_2 , Ca_3 .

4. Для проведення кількісної оцінки геохімічних аномалій необхідно визначити лінійну (по профілям) та площинну (по ділянках) продуктивність на перспективних ділянках. Для перерахунку кількісної оцінки використовують аномальні значення вмісту міді ($C_{xi} > C_\phi$), які вносять в табл. 2.3.

Таблиця 2.3- Вихідні дані по полю аномальних значень

№ п/п	C_{xi1}	C_{xi2}	C_{xi3}	...	$C_{xi j-1}$	C_{xij}
-------	-----------	-----------	-----------	-----	--------------	-----------

1						
2						
...						
N-1						
N						
Сума						

Примітка: C_{xi1} – вміст міді в точці опробування ($C_{xi} > C_{\phi}$).

Лінійна продуктивність на перспективних ділянках визначається по формулі:

$$Mi = \Delta x \times (\sum Cx - (n \times C_{\phi})),$$

де Mi – лінійна продуктивність по профілю i , $г/м$;

Δx – крок випробування, $м$ (при проведенні геохімічних робіт на пошуково-оціночній стадії розвідки взяти $\Delta x = 100 м$);

$\sum Cx_{ij}$ – сумарний зміст елементів в пробах j по профілю i , $г$;

n – кількість точок випробування, що складають профіль, по найбільш перспективні ділянці аномальних значень, од.;

C_{ϕ} – фоновий вміст, $г$.

Площинна продуктивність на перспективних ділянках визначається по формулі:

$$P = \Delta x \times l \times (\sum Cx - (N \times C_{\phi})),$$

де P – площинна продуктивність по площі, $г/м^2$;

l – відстань між профілями, $м$ (при проведенні геохімічних робіт на пошуково-оціночній стадії розвідки взяти $l = 300 м$);

$\sum Cx_{ij}$ – сумарний зміст елементів в пробах j по профілям i , $г$;

N – загальне число крапок по площі найбільш перспективної ділянки аномальних значень, од.

На наступному кроці виконання роботи необхідно підрахувати геохімічні запаси у корінному зрудненні (Qx) за формулою:

$$Qx = (1/k) \times (P/40) \times Hm,$$

де P – площинна продуктивність ділянки, $г/м^2$;

k – коефіцієнт складності збагачення порід, з'ясується під час консультації з викладачем;

Hm – глибина нижньої границі рудного тіла, $м$ (оскільки ореоли являють собою зони окислювання базальтових порід, виявлені в корах вивітрювання, то максимальним значенням взяти $Hm = 300 м$).

Прогнозні геохімічні запаси в межах пошукової ділянки розраховуються за формулою:

$$Q_{\Sigma} = Qx \times \alpha,$$

де Qx – геохімічні запаси у корінному зрудненні (т);

α – коефіцієнт відношення площі перспективної ділянки до площі району проведення пошукових робіт:

$$\alpha = S_{\partial} / S_p,$$

де S_{∂} – площа перспективної ділянки;

S_p – площа пошукової ділянки.

Якщо значення $\alpha \geq 0,25$, то досліджена ділянка відноситься до великих родовищ міді, якщо $\alpha = 0,2 \div 0,25$, то ми маємо справу з середнім родовищем міді. При $\alpha = 0,15 \div 0,2$ вивчена територія характеризується як дрібне родовище міді, а при $\alpha < 0,15$ як рудопрояв.

Розраховані значення t , $\psi n(t)$, C_{ϕ} , Ca_1 , Ca_2 , Ca_3 , Mi по кожному профілю, P , Qx , α , Q_{Σ} заносять у таблицю 2.4 та виносять відповідні геологічні висновки згідно типу родовища та коефіцієнту збагачуваності породи.

Таблиця 2.4- Розрахункові дані

t	
$\psi n(t)$	
C_{ϕ}	
Ca_1	
Ca_2	
Ca_3	

M_i	
P	
O_x	
α	
O_r	

Контрольні запитання

1. За яким статистичним законом розподілу необхідно проводити розрахунки поля нормальних значень вмісту міді в даній лабораторній роботі?
2. По якому полю значень проводиться перевірка типу розподілу?
3. Яким чином розраховується геохімічний фон з 5%, 10% та 15%-ним рівнем значимості?
4. По якому принципу виділяються перспективні ділянки?
5. Як визначити прогнозні геохімічні запаси в межах пошукової ділянки?
6. При яких значеннях коефіцієнта α пошукова ділянка буде належати до дрібних, середніх та великих родовищ?

2.3. Кількісна оцінка (в атомах на одиницю об'єму) метасоматичної міграції хімічних елементів

Мета роботи – виявлення масштабу та характеру міграції (привнесення – винесення) хімічних елементів згідно з геохімічним перерахунком з використанням ПЕОМ та надання геологічної інтерпретації отриманих результатів.

Завдання:

1. За атомно-об'ємною системою перерахунків В.А. Рудника розрахувати баланс речовини по виявленім: кількості атомів елементів в геометричному об'ємі породи (N_i) у 10^4 000 ангстремах кубічних (\AA^3) та мінералогічної об'ємної маси породи (F_i). Розрахунки виконати на ПЕОМ.
2. Розрахувати привнесення та винесення речовини на 1^4 000 \AA^3 .
3. Побудувати графік геохімічних спектрів міграції хімічних елементів.

Порядок виконання роботи:

1. На першому етапі лабораторної роботи знаходимо коефіцієнти для подальшого розрахунку. В першу чергу за результатами хімічних аналізів необхідно скласти таблиці 3.1 та 3.2. Для цього необхідно увести дані хімічного аналізу у другий стовпець (X_{im} - аналіз проби) таблиць 3.1 та 3.2, що розташовані нижче. Вміст окислів в них подається в відсотках від 100%. Для кожної проби проводиться коректування результатів хімічного аналізу. Для цього в першу чергу додається вміст всіх приведених у другому стовпці (X_{im} - аналіз проби) окислів аналізу.

В тому разі, якщо сума компонентів аналізу більша або менша 100%, коректування вмісту окисидів проводиться з урахуванням коефіцієнту k :

$$k = 100\% / \sum X_{i-n},$$

де $\sum X_{i-n}$ – сума вмісту окислів хімічного аналізу проби.

2. Розрахунок кількості атомів кисню. По всім оксидам розраховується кількість атомів кисню (p_o) шляхом сумування атомів кисню, що приходить на 1 атом іншого елементу оксиду. Наприклад, з оксиду Al_2O_3 на елемент Al приходить 1,5 атома кисню, тобто **po** збільшується на 1,5 за рахунок Al_2O_3 . Значення **po** знаходять простим сумуванням даних стовпця 6 табл. 3.1, 3.2.

Таблиця 3.1- Розрахунок балансу речовини по атомно-об'ємній системі для незміненої проби

№	Оксид	Хімічний елемент	Хімічний аналіз проби	P, приведенне до 100 %	p_o	N_i	O_N	F_i	O_F
1	SiO_2	Si	X_i	kX_n					
2	TiO_2	Ti							
3	Al_2O_3	Al							
4	Fe_2O_3	Fe(III)							
...									

12	SO ₃	S							
13	CO ₂	C							
14	H ₂ O	H							
		O							
Сума				100%					

Таблиця 3.2-Розрахунок балансу речовини по атомно-об'ємній системі для метасоматично-заміщеної проби

№	Оксид	Хімічний елемент	Хімічний аналіз проби	P, приведенне до 100 %	p _o	N _i	O _N	F _i	O _F
1	SiO ₂	Si							
2	TiO ₂	Ti							
3	Al ₂ O ₃	Al							
4	Fe ₂ O ₃	Fe(III)							
...									
12	SO ₃	S							
13	CO ₂	C							
14	H ₂ O	H							
		O							
Сума				100%					

Примітка: $H_2O = H_2O + H_2O^- + H_2O^+ + П.п.п$

3. Знаходження N_i та F_i здійснюється в наступній послідовності. Зведеного до 100% вмісту оксиду проби розраховується кількість атомів елементів у геометричному об'ємі породи (N_i) у 10'000 ангстремах кубічних (\AA^3) за формулою:

$$N_i = P \times R \times dv$$

де P – ваговий процентний зміст оксиду, який вимірюється в %;

R – перехідний коефіцієнт, од. (знаходять з відомого вмісту оксиду та вилучення з нього частки кисню), R приведено в таблиці 3.3;

dv – об'ємна маса породи, г/см³ (значення dv вказано у завданні).

Інтраміліний вміст елемента у стандартному об'ємі маси речовини породи у 1'000 \AA^3 (мінералогічна об'ємна маса породи – F_i) розраховується за формулою:

$$F_i = 0,1 \times P \times R \times \delta,$$

де δ – мінералогічна об'ємна маса породи, г/см³. Значення δ вказано у завданні.

4. Знаходження O_N та O_F . Величини O_N та O_F розраховуються за формулами:

$$O_N = p_o N_i; O_F = p_o F_i,$$

де p_o – кількість атомів, що приходить на 1 атом іншого елемента оксиду;

F_i – мінералогічна об'ємна маса породи;

N_i – кількість атомів елементів у геометричному об'ємі породи.

4. Привнесення та винесення елементів у 10'000 ангстремах кубічних (\AA^3)

Абсолютну різницю ($N_{i2} - N_{i1}$) знаходять простим вилучанням значень N_{i1} таблиці 3.2 по винесеним елементам від значень N_{i2} таблиці 3.1 по привнесеним елементам з урахуванням знаку. Відсоток до незміненої проби ($ПЗ$) знаходять за формулою:

$$ПЗ = 100\% (N_{i2} - N_{i1}) / N_{i1}$$

Таблиця 3.3- Розраховані значення коефіцієнту R

№	Оксид	R	Хімічний елемент	№	Оксид	R	Хімічний елемент
1	SiO ₂	1,002		13	SO ₃	0,752	
2	TiO ₂	0,754		14			S
3	Al ₂ O ₃	1,182		15	CO ₂	1,369	
4	Fe ₂ O ₃	0,754		16	H ₂ O	6,688	
5	FeO	0,838		17	Li ₂ O	4,032	
6	MnO	0,849		18			Rb

7	MgO	1,494		19			F
8	CaO	1,074		20			As
9	BaO	0,39		21	MoO ₃	0,518	
10	Na ₂ O	1,944		22	Mo		
11	K ₂ O	1,279		23	SnO ₂	0,400	
12	P ₂ O ₅	0,849		24	SnO	0,447	

За розрахунками по наступним формулам будується таблиця 3.4.

Таблиця 3.4- Привнесення та винесення елементів у 10^4 000 ангстремах кубічних (\AA^3)

№	Хімічний елемент	$N_{i2}-N_{i1}$	ПЗ, %
1	Si		
2	Ti		
3	Al		
4	Fe(III)		
	...		
12	S		
13	C		
14	H		

5. Геохімічний спектр міграції хімічних елементів. За результатами розрахунків будують геохімічні спектри міграції хімічних елементів. На вісь ординат наносять кількість атомів елементів у стандартному об'ємі породи (атомні відсотки – F_i), а на вісі абсцис через рівні проміжки фіксують хімічні елементи (для прикладу рис.2.4).

6. Запис формули породи. Формула породи складається з відомих значень розрахункової величини N_i елемента з точністю до десятитисячної. Нижче приведена форма запису формули незміненої породи, N_{i1} , що беруть з табл. 3.1, та метасоматично-заміщеної N_{i2} – з таблиці 3.2. Формула привнесення-виносу елементів у процесі міграції пишуть за розрахунковими величинами $N_{i2}-N_{i1}$ (для прикладу табл.3.5).

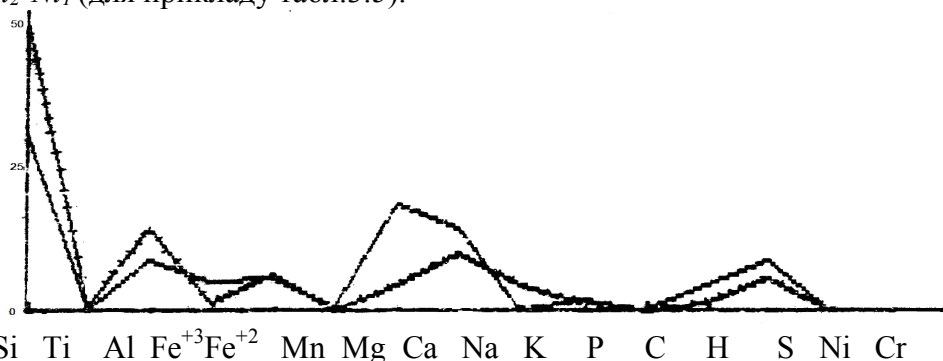


Рис.2.4. Графічні спектри міграції хімічних елементів (в атомних %):
- не гранізований ультрабазит; — гранізований ультрабазит

Таблиця 3.5- Привнесення-винос на 10000 ангстрем кубічних

Хімічний елемент	Абсолютна різниця	% до першої проби
Si	51,8517	45,9109
Ti	0,3085	34,1524
Al	15,7006	51,1225
Fe ⁺³	-14,9471	-81,2549
Fe ⁺²	0,0801	0,4117
Mn	-0,9259	-68,7734
Mg	-52,1022	-77,5293
Ca	-20,2819	-39,1180
Na	14,1567	0,0000
K	-3,8343	-51,7390
P	0,0322	33,7232

C	-12,1462	-73,4676
H	-13,9561	-44,3749
S	-0,3315	-59,0643
Ni	-0,1222	-96,2943
Cr	-0,1991	-92,4875
Сума	-36,43692	-500,4826

Форма запису:

$Si_{xxx,y}Ti_{xxx,y}Al_{xxx,y}Fe(III)_{xxx,y}Fe(II)_{xxx,y}Mn_{xxx,y}Mg_{xxx,y}Ca_{xxx,y}Na_{xxx,y}K_{xxx,y}P_{xxx,y}S_{xxx,y}C_{xxx,y}H_{xxx,y}O_{xxx,y}$

де, Si – хімічний елемент;

xxx,y – різниця значень Ni_2 та Ni_1 .

Для прикладу за даними табл.3.5:

$Si_{+51,9}Ti_{+0,31}Al_{+15,7}Fe^{+3}_{-14,95}Fe^{+2}_{+0,08}Mn_{-0,93}Mg_{-52,1}Ca_{-20,3}Na_{+14,2}K_{-3,9}P_{+0,03}C_{-12,2}H_{-14,0}S_{-0,3}Ni_{-0,12}Cr_{-0,2}$

7. Скласти звіт по лабораторній роботі та привести геологічні висновки. За результатами розрахунків явно виступає картина динаміки міграційного процесу привнесення-винесення хімічних елементів у породах під час метасоматичного перетворення порід. Необхідно зробити висновок, які окисли були зруйновані, а які утворені у процесі метасоматичного перетворення порід за рахунок міграції хімічних елементів.

Контрольні запитання

1. Які за результатами розрахунків окисли були зруйновані в процесі метасоматичного перетворення порід?
2. Які в вашому варіанті завдання за рахунок міграції хімічних елементів утворені окисли?
3. Яким чином для кожної проби проводиться коректування результатів хімічного аналізу?
4. Яка залежність розрахованого балансу речовини від кількості атомів елементів в геометричному об'ємі породи (N_i) у 10^4 000 ангстремах кубічних (\AA^3) та мінералогічної об'ємної маси породи (F_i)?

Література

- 1.Соболев Р.Н., Фельдман В.И. Методы петрохимического пересчетов горных пород и минералов.-М.: Недра, 1984.- 156 с.
- 2.Тарасенко В.Н. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Общая и прикладная геохимия». -Кривой Рог, 1991. -17 с.

ТЕМА 3. ПОБУДОВА ГЕОХІМІЧНИХ КАРТ. ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ І ЗАКОНІВ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТІВ

Теоретична частина

Одні із сучасних методів дослідження Землі – геохімічні методи, які дають змогу вивчати розподіл, процеси міграції і концентрації хімічних елементів і їхніх сполук у різних геосферах. У багатьох країнах світу, у тому числі і в Україні, проводяться широкі міждисциплінарні екологічні дослідження, або екологічний моніторинг, тобто контроль стану і змін природних систем під впливом антропогенних навантажень (спостереження, вивчення екологічної ситуації та її прогноз).

Традиційно екологічний моніторинг ділиться на два основні види – фоновий, що полягає у спостереженні за біологічними, геохімічними і геофізичними параметрами довкілля в районах, розташованих поза сферою впливу локальних джерел забруднення, і імпактний, спрямований на оцінку ступеня забруднення і трансформації середовища в промислових, урбанізованих і сільськогосподарських районах. Серед геохімічних методів, що використовуються у фоновому моніторингу довкілля, можна вирізнити три основних: метод кларків; вивчення геохімічної структури ландшафту; метод біогеохімічних циклів.

Метод кларків – дослідження, пов’язані з оцінкою поширеності хімічних елементів у різних природних середовищах, – від глобальних геосфер до локального рівня ландшафтів або екосистем. Розрізняють глобальні, регіональні і локальні кларки елементів. Нині встановлено низку глобальних кларків літосфери і основних типів гірських порід. Вміст хімічних елементів у різних типах гірських порід, як правило, відрізняється від кларка літосфери. Кількісно цю відмінність Вернадський запропонував виражати кларком концентрації (КК), що є відношенням вагового вмісту певного елемента в природному об’єкті C_i до кларка літосфери K :

$$KK = C_i / K.$$

Ця величина завжди більше 0. Якщо $KK = 1$, то і вміст елемента в об’єкті дорівнює його вмісту в літосфері. У тому разі, коли C_i набагато менше K , для отримання цілих чисел і більшої контрастності показника доцільно розраховувати зворотні величини – **кларки розсіювання** (КР), що показують, у скільки разів кларк більше вмісту елемента в певному об’єкті:

$$KR = K / C_i.$$

Разом з перевагами (масовість, зіставність та ін.) метод кларків має низку недоліків, передусім пов’язаних із зайвою узагальненістю даних, отриманих у результаті їхньої статистичної обробки, а найголовніше – відсутністю цілісного підходу до таких складних систем, якими є ландшафти. Тому у здійсненні фонових геохімічних моніторингу дані, отримані за допомогою методу кларків, повинні поєднуватися з виокремленням і детальним вивченням ландшафтно-геохімічних систем і їхньої геохімічної структури.

Геохімічна структура ландшафту (R, L-аналіз). Різним ландшафтно-геохімічним системам властиві свої зональні, провінційні і місцеві особливості. Тому для цілісної характеристики фонових стану елементарних і каскадних ландшафтно-геохімічних систем запропоноване поняття фонових геохімічних структур, під якою розуміють співвідношення між різними підсистемами ландшафту, виражене, наприклад, набором ландшафтно-геохімічних коефіцієнтів – радіальної і латеральної міграції, біологічного поглинання та ін. Фонові геохімічні структури складаються з радіальної і латеральної структур, що характеризують відповідно вертикальну і горизонтальну (схил) диференціацію ландшафтів. Залежно від поєднання зональних і азоніальних чинників фонові території відрізняються певними радіальними і латеральними структурами. У межах однієї природної зони і підзони, як правило, є кілька варіантів таких структур. Саме тому для ландшафтів і ґрунтів розрахунок глобальних кларків або кларків великих регіонів хоча й має певне значення, але не відображає складної картини просторового розподілу хімічних елементів і сполук у цих системах. Таким чином, у рамках цього методичного підходу основного значення набуває не скільки рівень вмісту елемента в ґрунтах, рослинах, водах (метод кларків), як типи перерозподілу і взаємозв’язку елементів між підсистемами і компонентами фонових ландшафтів.

Радіальна геохімічна структура ландшафту (R-аналіз). Перший етап ландшафтно-геохімічного аналізу території – вивчення геохімічної диференціації вертикального профілю різних елементарних ландшафтів. Радіальна геохімічна структура ландшафту характеризується низкою геохімічних коефіцієнтів. Так, для характеристики накопичення або винесення елементів у генетичних горизонтах ґрунтів щодо ґрунтоутворювальних порід використовують **коефіцієнти радіальної диференціації R** , що є відношенням вмісту (валового або рухомого) хімічного елемента в тому або іншому генетичному горизонті ґрунту до його вмісту в ґрунтоутворювальній породі. У кожному горизонті профілю, як правило, є кілька груп елементів з різною радіальною диференціацією, наприклад, сильного накопичення ($L > 5$), середнього накопичення ($R = 2-5$), винесення ($R < 1$) та ін. Ці групи або утворені ними ряди в першому наближенні відображають радіальну ґрунтово-геохімічну структуру елементарного ландшафту. Інший важливий складник радіальної структури ландшафтів – взаємодія в системах типу літосфера – рослинний покрив, ґрунт – рослини, порода – ґрунт – рослини та ін. Їх вивчення дає змогу встановити основні «фонові» типи зв’язків між живими організмами і довкіллям, що уможливорює визначення ступеня їхнього порушення в техногенних умовах. Конкретний метод оцінки інтенсивності біологічного поглинання елементів живими організмами, в основному рослинами, – зіставлення їхнього вмісту в золі рослин із вмістом у живильному середовищі – породах, ґрунтах, водах. Співвідношення

мінеральних форм елементів у рослинах і ґрунтах відображає ніби потенційну біогеохімічну рухливість елементів. Доступність елементів рослинам і ступінь використання ними рухомих форм елементів, що містяться в ґрунті, характеризує порівняння складу сухої речовини рослин і рухомих форм елементів (водорозчинних, сольових, органомінеральних), що витягуються з ґрунтів слабкими розчинниками. Це відношення називають **коефіцієнтом біологічної рухливості (B_x)**, який у більшості елементів, як правило, набагато вищий, ніж розрахований для валового вмісту. Окрім біофільності, потенційної і актуальної біогеохімічної рухливості є низка інших загальних і приватних показників. Наприклад, Глазовська запропонувала коефіцієнт **біогеохімічної активності K_B** – відношення споживання елемента живою речовиною в рік до його винесення з іонним стоком з континентів в океан або з великих річкових басейнів; **коефіцієнт деструкційної активності K_a** — відношення надходження елемента в біосферу (видобуток, складування) до споживання рослинністю та ін.

Латеральна геохімічна структура (L – аналіз). Для встановлення основних особливостей просторової геохімічної структури (L -аналіз) території базовими є локальні каскадні системи - **ландшафтно-геохімічні (ґрунтово-геохімічні) катени** – ряди ландшафтів або ґрунтів, розташованих на одному схилі. Залежно від складності літогенного субстрату ґрунтово-геохімічні катени діляться на монолітні і гетеролітні. Монолітні катени розвинені в найменших водозбірних басейнах 1–2-го порядків. Тут геохімія долин практично повністю визначається міграцією речовин з автономних ландшафтів, вони називаються автохтонними, або геохімічно-підлеглими катенами. У каскадних системах високих порядків (великих річок) всі катени, як правило, гетеролітні, в них надходить речовина з інших ландшафтів, вони називаються геохімічно слабо підпорядкованими, або алохтонними катенами.

У цих видах катен геохімічні дослідження спрямовані на вирішення різних завдань. Монолітні катени є зручними об'єктами для вивчення латеральної міграції елементів у каскадних ландшафтно-геохімічних системах, що характеризуються коефіцієнтом місцевої міграції K_m (відношення вмісту елемента у ґрунтах підлеглих ландшафтів до його вмісту в ґрунтах і корі вивітрювання автономних ландшафтів). Тільки у монолітних катенах можливий розрахунок K_m без поправки на літогеохімічну неоднорідність. Тому сучасну міграцію і концентрацію елементів у ландшафтах доцільно вивчати в районах з порівняно простою геологічною будовою, особливо з пухкими покривними відкладеннями однорідного літологічного складу. На гетеролітному субстраті міграція елементів маскується геохімічною специфікою ґрунтоутворювальних порід, і тому аналіз K_m з позицій тільки латерального перенесення методично не виправданий. У цьому разі такі показники називають коефіцієнтами латеральної диференціації або контрастності (L). Так само, як радіальна геохімічна структура відображає характер взаємодії і співвідношення між компонентами і блоками елементарних ландшафтів, латеральна структура характеризує відношення в геохімічно-зв'язаних каскадних системах різних рівнів (катенах, водозбірних басейнах та ін.). Аналіз радіальної і латеральної геохімічної структури ландшафтів є основним методом геохімії ландшафтів, що лежить в основі практично всіх фундаментальних і прикладних ландшафтно-геохімічних досліджень.

Метод біогеохімічних циклів елементів. Біогеохімічний підхід до аналізу живої речовини, заснований на ідеях В.Вернадського, полягає передусім у зіставленні хімічного складу живих організмів зі складом інших природних систем – гірських порід, ґрунтів, вод, атмосферного повітря. Це створює можливості для системного аналізу біологічного кругообігу хімічних елементів, біогеохімічних циклів у ландшафтах і біосфері загалом. Інший спосіб пізнання міграційних циклів елементів у природних системах – детальне вивчення балансу хімічних елементів у системах різного рівня: від локального до глобального. Нині моделі кругообігу речовин краще розроблено для першого (елементарні ландшафти, катени) і останнього рівнів (біосфера). Для елементарних ландшафтно-геохімічних систем моделі розробляють на основі інформації, яку отримують за стаціонарних досліджень. Моделі глобальних біогеохімічних циклів елементів мають поки що орієнтовний характер. І в тому, і в іншому випадку набагато повніша інформація є про цикли макроелементів — кисню, азоту, вуглецю, фосфору, сірки. Цикли мікроелементів, пестицидів та інших органічних речовин (поліциклічних ароматичних вуглеводів

– ПАВ, поліхлорбіфенілів та ін.) вивчено ще слабо. У цілій низці випадків даних недостатньо для опису повного міграційного циклу яких-небудь елементів і сполук у природній системі. Тоді важливе значення мають багаторічні або сезонні ряди спостережень за тими або іншими середовищами, які мають високу динамічність і варіабельність (повітря, вода).

Таким чином, можна вирізнити два напрями дослідження станів ландшафтів. Перший з них користується ніби методом кларка, але з урахуванням тимчасових змін параметрів. Цей методичний напрям загалом переважає зараз у здійсненні програми фонових геохімічних моніторингу в біосферних заповідниках і на станціях моніторингу. Виконано дуже великий обсяг вимірювань різних показників, у низці випадків виявлено їхні динамічні коливання залежно від природних і техногенних чинників. У цих дослідженнях, як правило, слабо враховують просторову диференціацію параметрів, механізми міграційних процесів і потоки речовин між блоками і компонентами ландшафту. Другий напрям – це аналіз фонових функціонування ландшафту на основі вивчення потоків і балансів речовини й енергії, біогеохімічних кругообігів елементів. Основною сферою застосування методів геохімії ландшафтів нині стало вирішення проблем довкілля, зокрема виявлення кризових екологічних ситуацій через оцінку забруднення ландшафтів.

Ландшафтно-геохімічні методи використовують на всіх стадіях оцінки стану локальних і регіональних природно-антропогенних геосистем. На регіональному рівні такі оцінки містять такі блоки: оцінку природного геохімічного фону регіону; аналіз геохімічного впливу сільського господарства на природні геосистеми; оцінку стану і ступеня забруднення промислових центрів, впливи гірничодобувного виробництва на довкілля; комплексне еколого-геохімічне картографування і районування території за ступенем забруднення на відповідь реакціям і стійкості природних геосистем до техногенних дій.

Поширеність рідкісних і розсіяних елементів у земній корі визначалася багатьма дослідниками, зокрема Ф.У.Кларком, В.М.Гольдшмідтом, В.І.Вернадським, О.Е.Ферсманом, Л.Г.Аренсом, С.Р.Тейлором, О.П.Виноградовим, К.Г.Ведеполем. Числові значення вмістів елементів в земній корі за пропозицією О.Е.Ферсмана одержали назву кларків (на честь Ф.У.Кларка, який першим достатньо повно і точно оцінив хімічний склад земної кори). Значне розмаїття типів порід, відмінність геологічного положення, існуючі флуктуації складу створюють труднощі для отримання надійних оцінок середнього складу кори. Навіть більша однорідність океанічної (порівняно з континентальною) кори, у зв'язку з меншою вивченістю, не полегшує процедуру оцінки.

Для отримання даних про середній склад земної кори дослідниками використовувались 3 основні підходи (та їх комбінації): **підрахунок за наявними аналізами порід; підрахунок за аналізами з врахуванням поширеності порід; непряма оцінка** (наприклад, шляхом визначення співвідношень основних та кислих порід за середнім складом осадових, що утворились при вивітріюванні цих порід). Всі ці підходи забезпечують відносно точну оцінку складу континентальної кори, вклад якої (як джерела речовини) в формування геохімічних полів середовища є вирішальним.

На сьогодні найчастіше користуються кларками земної кори за О.П.Виноградовим, за С.Р.Тейлором і К.Г.Ведеполем. Поширеність елементів у земній корі дуже різна, їх вміст змінюється від менш як $10^{-6}\%$ маси (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Ti, Pt, He, Au, Pd), до понад 1% маси - O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K. На частку останніх 8 елементів припадає понад 98% маси земної кори, які є **типоморфними**. Найпоширенішим елементом є кисень, атоми якого складають до 47% маси земної кори і близько 90% об'єму. Саме ця обставина дала Гольдшмідту можливість (і право) назвати земну кору **оксисферою**. Верхня частина континентальної земної кори збагачена, порівняно з мантією, Li, Be, B, F, Na, Al, P, K, Ti, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er. Типоморфними називають найбільш розповсюджені хімічні елементи (та іони), що визначають істотні і характерні риси даної системи (процесу): Tm, Lu, Hf, Ta, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U, і збіднена - C, Mg, S, Cl, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Te, Yb, Re, Os, Ir, Pt. Тобто, збагачення фіксується в першу чергу по літофільним, в тому числі жаростійким елементам, а збіднення – по летким і сидерофільним елементам.

Поширеність елементів у земній корі охоплює величезний діапазон значень. За їх вмістом всі елементи можна розділити на декілька груп, і тоді виникає ряд несподіваних для наших повсякденних уявлень співвідношень. Наприклад, у земній корі Cu менше ніж Zr, Pb менше ніж Ga, Ni у декілька разів менше ніж Rb, Sn у 30 разів менше ніж V, а Sc у 200 разів більше ніж Ag. В.І. Вернадський назвав **розсіяними** ті елементи, що, знаходячись у земній корі в значних кількостях, не дають високих концентрацій - наприклад, величезні маси Rb розсіяні в польових шпатах, Ga – в алюмінієвих мінералах, Sc - у силікатах, Li - у слюдах тощо. На відміну від розсіяних, **рідкісні** (кларк < 0,01-0,001% маси) елементи хоча й знаходяться в земній корі в невеликих кількостях, але утворюють власні мінерали, які можуть концентруватися в рудні скупчення.

Вернадський у зв'язку з цим увів поняття **кларка концентрації** елемента в мінералах і родовищах (як відношення вмісту у мінералі, родовищі до величини кларку). Так, кларк Mn у земній корі складає 0,1 %, а кларк концентрації Mn у родоніті - 400, у псіломелані - 500, у піролюзиті - 632.

Доступність того або іншого елемента насамперед визначається його спроможністю досягати високих **кларків концентрації (КК)**. Так, кларк кадмію в континентальній земній корі складає $0,2 \cdot 10^{-4}$ % маси, а $КК_{Cd}$ в сфалериті - 2700. Елементи, які мають і низькі кларки, і малу спроможність до концентрації, розсіяні в земній корі, тож у всіх породах, ґрунтах та мінералах зустрічаються в незначних кількостях. Такі елементи називаються **рідкісними розсіяними**, їх роль в системах і процесах завжди другорядна (Ra, Sc, Cd, In, Hf, Ga тощо). Чим більший кларк елемента, тим, за подібних хімічних властивостей, вищий його вміст в природних водах, а отже, і більша імовірність утворення насичених розчинів, осадження мінералів. У мінералах рідкісні катіони звичайно зв'язуються з поширеними аніонами, а рідкісні аніони - з поширеними катіонами. Тому в ландшафтах відомі сульфати, карбонати, фосфати рідкісних металів і селенати, ванадати, арсенати поширених катіонів. Певним узагальненням даного інформаційного блоку є **основний геохімічний закон** Ферсмана-Гольдшміда: геохімія елемента в земній корі визначається як його хімічними властивостями, так і величиною кларку.

Для визначення особливостей міграції елементів з різними кларками при геохімічних дослідженнях вмісту елементів часто наводяться не % маси чи об'єму, і не в атомних кількостях, а в Кларках концентрації. При вивченні міграції рідкісних елементів та радіоактивних ізотопів часто застосовують нормування до складу хондритів, що дозволяє виключити вплив різної поширеності елементів з парними і непарними номерами.

Геохімічні карти – це карти, що відображають закономірності просторового розподілу хімічних елементів у гірських породах.

Виявляють області розсіювання і зони концентрації елементів у різних типах порід (вивержених, осадових, метаморфічних) і в межах різних структурних зон регіону. Відповідно до класифікації О.Є. Ферсмана, розрізняють загальні та часткові геохімічні карти. Загальні геохімічні карти складаються на основі використання якісних і напівкількісних аналітичних даних, що наносяться на генералізовану геологічну або тектонічну основу у вигляді хімічних символів різної величини й форми та показують ділянки присутності або підвищеної концентрації окремих елементів і їх груп. Під час складання часткових (поелементних) геохімічних карт використовуються результати кількісних визначень елементів, характерних для даного регіону. Часткові геохімічні карти звичайно складаються для елементів, що визначають металогенічну і промислову спеціалізацію регіону (наприклад, Cu, Pb, Zn, Ni, U та ін.), або для супутніх елементів-індикаторів, що мають велике значення для пошуків (наприклад, S, As, Sb, F, Cl та ін.).

Зміни абсолютних і/або відносних (порівняно з кларком) вмістів кожного з елементів у породах на площі регіону відображаються різними кольорами або ізолініями. Доцільною є спільна побудова карт абсолютних і відносних вмістів (кларків концентрації (КК)) хімічних елементів. Так, вміст заліза або титану може в кілька разів перевищувати вміст цинку, однак кларки концентрацій цих елементів можуть бути близькі тому, що кларки заліза – 4,65%; титану – 0,45%, а цинку – $8,3 \cdot 10^{-3}$ %. Кларк концентрації розраховується за формулою:

$$KK = \frac{C_e}{C_k}, \quad (1)$$

де C_e – вміст елемента в гірській породі;
 C_k – кларк елемента.

У разі геохімічного картування територій, утворених осадовими або осадово-вулканогенними породами і добре забезпечених буровими даними, найбільш раціональною побудовою є літолого-геохімічні карти. На літолого-геохімічних картах ізолінії відображають кількісну зміну вмісту характерного елемента або величини відносно геохімічно близької пари елементів у стратиграфічно однакових товщах, що відкладалися в межах древнього басейну седиментації.

Геохімічна карта разом із доданими до неї розрізами, гістограмами, таблицями хімічних і мінералогічних аналізів та іншими геохімічними матеріалами допомагають з'ясувати причини виникнення аномальних (промислових) концентрацій елементів порівняно з фоновими їх вмістами в породах регіону. Геохімічні карти істотно доповнюють дані прогнозно-металогенічних карт, що сприяє виявленню перспективних площ під час пошуків родовищ ендегенних й екзогенних корисних копалин. Відображення на геохімічній карті областей підвищених і низьких концентрацій деяких елементів (наприклад, J, U, Sr, Cu та ін.) становить також особливий інтерес для медицини та сільського господарства, тому що з ними пов'язані захворювання людини й тварин.

Геохімічні карти складають у масштабі від 1:10000 до 1:200000 залежно від характеру й стадії геохімічних досліджень. Перетин ізоліній вибирають відповідно до обраного масштабу карти, густоти точок випробування і т.д. Звичайний перетин вважають рівним 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мкг/кг. Вміст хімічних елементів у пробі порід наносяться на топографічну основу карти і методом інтерполяції будують ізолінії (рис.3.1).

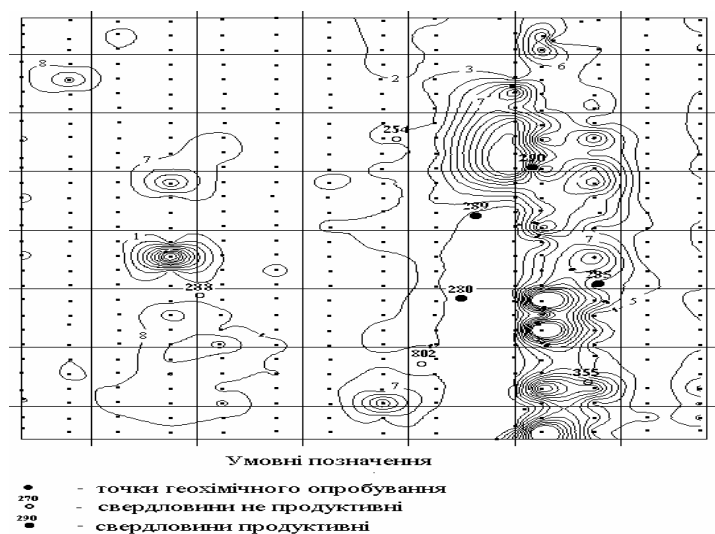


Рис. 3.1. Геохімічна карта вмісту титану (мкг/кг) в ультрабазитах Сергієвського родовища
Масштаб 1:50000

Найбільш зручно інтерполювати способом трикутників, тобто всі точки, за якими проводилися вимірювання, з'єднують лініями, що утворюють трикутники. Уся територія досліджень повинна бути вкрита трикутниками, при цьому з'єднуються найближчі точки випробування. Після цього переходять до лінійної інтерполяції. Для цього зручно користуватися палеткою на кальці у вигляді масштабної сітки, що складається з системи рівнобіжних ліній, проведених на відстані 1-2 мм (рідше через 2-5 мм). За допомогою масштабної сітки пропорційно поділяють відрізки, які з'єднують точки, що підлягають інтерполяції. Після інтерполяції, відповідно до обраного перетину, з'єднують точки з однаковими оцінками плавними ізолініями.

1. Первинний статистичний аналіз. Найбільш розповсюджений спосіб обробки результатів геохімічних даних з метою їх узагальнення і «згортання» інформації – первинний статистичний аналіз. Для цілей обробки геохімічної інформації достатньо знайти середнє значення вибірки, медіани, моди, дисперсії та стандартного відхилення.

Середнє арифметичне (\bar{x}) для вибіркової сукупності даних (x_1, x_2, \dots, x_n) визначається за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2)$$

де x_i – одиничне значення вибірки; n – розмір вибірки.

У ході обробки геохімічних даних рідко вдається одержати справжнє середнє значення інтегральної сукупності. Розрахункове середнє арифметичне значення у вибірці може відрізнятися від справжнього середнього.

Медіана (Me) – це термін для позначення середнього члена упорядкованої послідовності значень X_1, X_2, \dots, X_n :

$$Me = \begin{cases} x_{n/2+1}, & n - \text{непарне}; \\ 0,5(x_{n/2} + x_{n/2+1}), & n - \text{парне}. \end{cases} \quad (3)$$

Моду (Mo) вибірки називається числове значення змінної або клас значень, що часто зустрічаються у вибірці (найбільш ймовірне значення). Мода відповідає максимумові кривої щільності розподілу. Для одномодального розподілу:

$$Mo = \bar{x} + 3(Me - \bar{x}). \quad (4)$$

Деякі розподіли можуть мати два або більше "піків", відповідно вони називаються бімодальними або полімодальними розподілами.

Для прикладу візьмемо вибірку, що складається з 21 значення:

7, 5, 3, 6, 9, 4, 2, 4, 11, 13, 5, 4, 3, 3, 4, 6, 4, 8, 10, 12, 1.

Середнє арифметичне з вибірки дорівнює 5,9.

Переписавши всі числа в порядку зростання, будемо мати ранжований ряд:

1, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 4, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13.

Середнє даного ряду – 5,9; медіана – 5. Очевидно, що найчастіше зустрічається в ряді значення (мода) дорівнює 4.

Важлива властивість середнього арифметичного полягає в тому, що сума відхилень від середнього $(\bar{x} - x_1) + (\bar{x} - x_2) + \dots + (\bar{x} - x_n)$ дорівнює нулеві.

Якщо кожне відхилення від середнього піднести до квадрату, а потім підсумувати, то сума буде менше суми квадратів відхилень, якщо замість середнього взяти будь-яку іншу змінну. Це ще одна важлива властивість. Таким чином, сума квадратів відхилень від середнього, поділена на розмір вибірки (n), називається дисперсією (S):

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (5)$$

Дисперсія є мірою розсіювання даних щодо середнього. У розглянутому вище прикладі дисперсія дорівнює 13,7, що свідчить про велике розсіювання значень щодо середнього. Якщо взяти як вибірку послідовність чисел 3, 4, 4, 4, 3, то середнє значення для цього ряду буде дорівнює 3,6, а дисперсія складе тільки 0,24. Для вибірки 3, 3, 3, 3, 3 – середнє дорівнює 3, а дисперсія – 0.

Стандартне відхилення (σ) це корінь квадратний з дисперсії, тобто

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{s=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}. \quad (6)$$

2. Встановлення закону розподілу випадкових величин. Нормальний розподіл описується симетричною кривою. Крива щільності нормального розподілу має характеристики, що не залежать від розміру вибірки. Криву щільності нормального розподілу можна

використовувати для опису більшості розподілів, що мають місце в природі. Нормальний розподіл - розподіл майже симетричний щодо середнього значення. У такому разі:

$$\bar{x} = Mo = Me.$$

Якщо реальна крива щільності ймовірності помітно відрізняється від кривої нормального закону, а ми хочемо скористатися статистичними критеріями, що припускають нормальний розподіл, то для "нормалізації" кривої можна перетворити дані (наприклад, узяти логарифм, або піднести до квадрату).

Другу важливу групу розподілів утворюють логарифмічно нормальні, або логнормальні, розподіли. Розглянутий розподіл має чітко виражену позитивну асиметрію. При даному розподілі: $\bar{x} \neq Mo \neq Me$.

Для побудови кривої щільності розподілу необхідно всю обрану сукупність розбити на класи.

Якщо $n < 100$, то кількість класів k визначається за такою формулою:

$$k = [1 + 3,3 \lg n], \quad (7)$$

символ $[z]$ означає цілу частину числа z .

Обчислюється довжина класу i його границі за заданого k :

$$\Delta x = \frac{x_n - x_1}{k}, \quad (8)$$

$$x_i = x_1 + (i - 1)\Delta x. \quad (9)$$

Формується варіаційний ряд, розділений на класи, заноситься в таблицю, будується гістограма і графік емпіричної функції розподілу $F_n(x_i)$.

Приклад.

1. Для запропонованого ряду спостережень обчислюють кількість класів:

$$k = [1 + 3,3 \lg (21)] = 5.$$

2. Обчислюють довжину класу:

$$\Delta x = \frac{13 - 1}{5} = 2,4$$

і границі класів: 1-й клас – 1,0...3,4; 2-й клас – 3,4...5,8; 3-й клас – 5,8...8,2; 4-й клас – 8,2...10,6; 5-й клас – 10,6...13,0.

3. Результати заносять в таблицю:

$x_i - x_{i+1}$	1,0 ... 3,4	3,4 ... 5,8	5,8 ... 8,2	8,2 ... 10,6	10,6 ... 13,0
n_i	5	7	4	2	3
$F_n(x_i)$	0,25	0,58	0,78	0,86	1,00

4. Будують гістограму з кривою щільності розподілу (рис.3.2) і графік емпіричної функції розподілу (рис.3.3).

Практична частина

1. Визначення геохімічного фону вмісту елементів

Результати геохімічних даних можна обробити статистично з використанням ймовірного трафарету. Для цього необхідно:

1. Усі дані значень (геохімічних проб) вибудувати в один ранжований ряд.

2. Для кожного значення (проби) визначити відсоток від загальної кількості проб.

3. Потім розрахувати наростаючий відсоток як суму попередніх значень:

Ранжований ряд	12	14	14,5	15	17	18	20	25	30	35	50	77
Кількість проб	3	5	3	1	3	3	2	5	1	2	1	2
% від загального числа проб	10	17	10	3,3	10	10	6,66	17	3,33	6,66	3,33	3,33
Наростаючий %	10	27	37	40,3	50,3	60,3	67,3	84	87,3	94,0	97,3	100

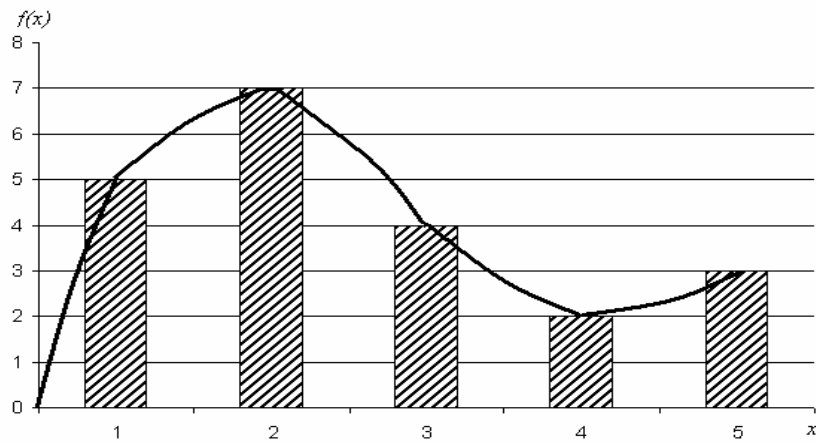


Рис. 3.2. Гістограма і крива щільності емпіричної функції розподілу

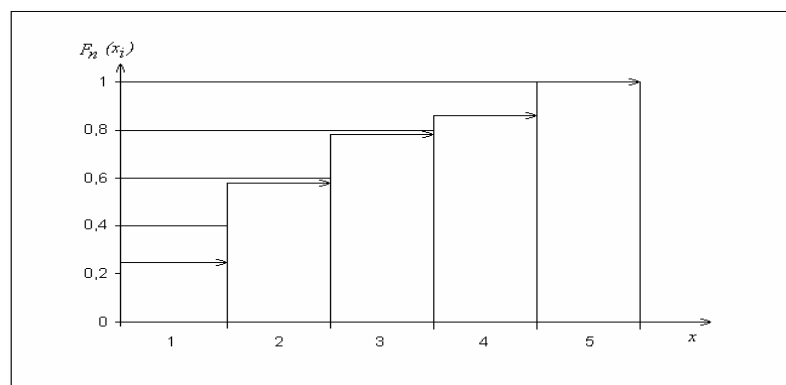


Рис. 3.3. Графік емпіричної функції розподілу

4. Встановити закон ознаки (вміст) розподілу.

Якщо нормальний закон, то:

$$C_{\text{фон}} = \bar{\bar{C}} = Me = Mo ,$$

де $\bar{\bar{C}}$ – середнє арифметичне для нормального закону.

Якщо логнормальний закон, то

$$C_{\text{фон}} \neq \bar{\bar{C}} \neq Md \neq Mo ,$$

де $\bar{\bar{C}}$ - середнє арифметичне для логнормального закону.

Якщо розподіл вмісту елемента відбувається за нормальним законом, то вміст проб наноситься на пунктирні лінії трафарету, а якщо за логнормальним – суцільні.

5. На горизонтальну вісь трафарету необхідно нанести значення проб, щоб вони не виходили за шкалу трафарету.

6. На вертикальній осі зображені відсотки (частота зустрічальності вмістів).

7. За даними наносяться на трафарет точки.

8. Через більшу кількість нанесених точок проводиться серединна пряма.

9. Після нанесення прямої, визначаємо $C_{\text{фон}}$, що знаходиться на перетині прямої з лінією, що дорівнює 50%. Опускаючи перпендикуляр на горизонтальну лінію, знімаємо фоновий вміст (рис. 3.4).

2. Визначення границь даної сукупності. Якщо не всі точки лежать на прямій, то за найвіддаленішою точкою треба визначити входить вона до сукупності чи вона випадкова та її треба відкинути. Це визначається за критерієм згоди Колмогорова за такою формулою:

$$\lambda = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{100} \leq 1,35 , \quad (10)$$

де n – кількість проб;

Δy – значення, зняте з трафарету в такий спосіб: із найвіддаленішої точки опускається вертикальна лінія на пряму і береться різниця між її значенням і тим значенням, де вона повинна була б лежати.

Якщо умова виконується, то це значення належить сукупності. Якщо ж умова не виконується, то у подальших розрахунках це значення відкидається.

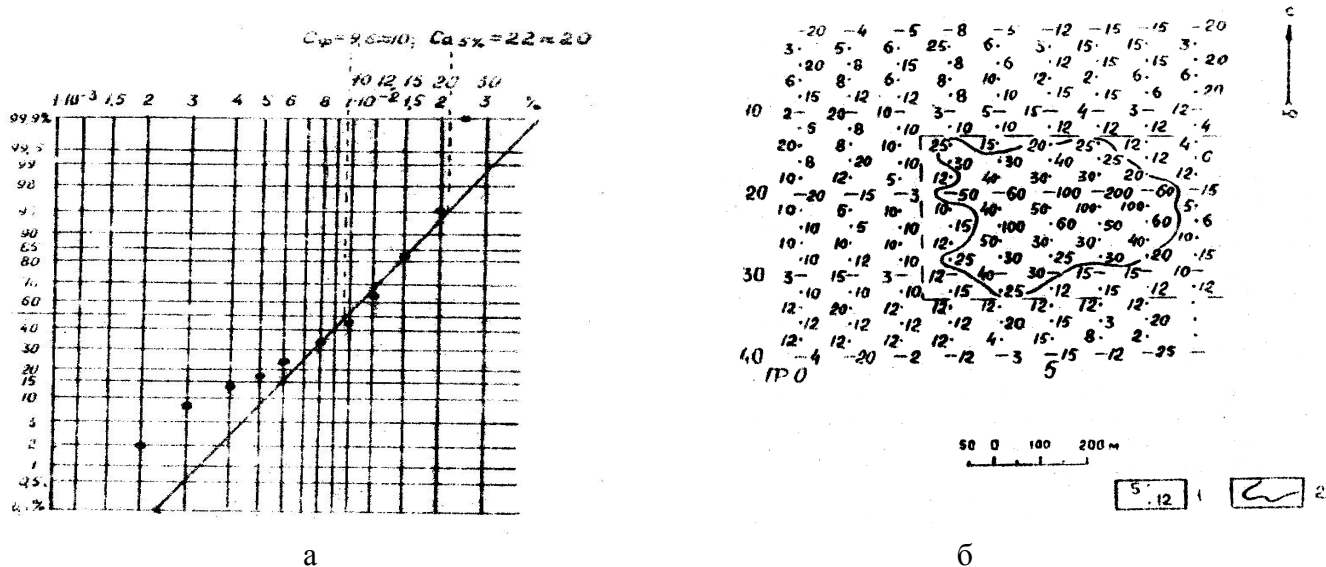


Рис. 3.4. Приклад визначення геохімічного фону вмістів елементів за допомогою ймовірнісного трафарету: а- оцінка параметрів геохімічного фону і аномального вмісту з 5% рівнем значимості; б-дільниця Палаточна: 1- вміст міді по пікетам, $10^{-3}\%$; 2-контур вторинного ореолу розсіяння міді по ізоконцентраці, $20 \times 10^{-3} C_p$

3. Визначення стандартного відхилення. Стандартне відхилення розраховуємо за формулами:

- за нормального закону розподілу:

$$\sigma = t^{=+1} \cdot \bar{C}, \quad (11)$$

- за логнормального закону розподілу:

$$\xi = \frac{t^{=+1}}{C}, \quad (12)$$

де $t^{=+1}$ - значення з трафарету.

4. Визначення мінімально-аномального значення

Для нормального закону розподілу:

$$C_{ан} = \bar{C}_{фон} + 3\sigma \quad (13)$$

Значення 3σ (три стандарти) - виведене практично.

Для логнормального закону розподілу:

$$C_{ан} = t^{=+1} \times \xi^3. \quad (14)$$

Коефіцієнт кореляції дає можливість оцінити ступінь залежності між двома виборками. Коефіцієнт кореляції служить мірою сполученої мінливості двох сукупностей даних. Цей критерій припускає, що обидва ряди даних розподілені нормально. Варто переконаватися в цьому, щоб мати можливість перевірити значимість будь-якого коефіцієнта кореляції.

За повної позитивної кореляції, коли змінна y зростає прямо пропорційно зростанню змінної x , коефіцієнт кореляції дорівнює $+1$. За повної негативної кореляції, коли зростання y супроводжується убуттям x , коефіцієнт кореляції дорівнює -1 . Якщо в цих випадках нанести значення x і y на графік, усі точки будуть лежати на прямій лінії. Коли кореляція між x і y

зменшується, то розкид точок на графіку зростає і, якщо змінні цілком некорельовані, коефіцієнт кореляції дорівнює рівним нулю.

За геохімічних досліджень, у ході оцінки взаємозв'язку між парою рядів даних використовується така формула для розрахунку коефіцієнта кореляції (r):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i) \sum_{i=1}^{i=n} (\bar{y} - y_i)}{n \sqrt{\sigma_x^2 \times \sigma_y^2}}, \quad (15)$$

де \bar{x}, \bar{y} – середнє арифметичне вибірок x і y ;

x_i, y_i – одиничні значення у вибірках x і y ;

σ_x, σ_y – стандартне відхилення вибірок x і y ;

n – розмір вибірки.

Для обґрунтування значущості розрахованого коефіцієнта кореляції застосовують статистику, що має t – розподіл Стюдента:

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (16)$$

У табл. 1 Додатка для заданих α , $v = n - 2$ знаходять критичне значення $t_{\alpha, v}$ і порівнюють зі значенням t . Якщо $t \leq t_{\alpha, v}$, то коефіцієнт кореляції незначимий і вибірки незалежні (α – помилка в надійному оцінюванні, відповідно, надійне оцінювання $\gamma = 1 - \alpha$). Приймають надійне оцінювання 0,95 і 0,99.

Необхідно знати, що чим більший розмір вибірки (n), тим з більшою впевненістю можна припустити, що отриманий коефіцієнт кореляції такої вибірки відбиває взаємозалежність між двома сукупностями даних. Обов'язково треба мати на увазі, що високий коефіцієнт кореляції (наприклад, 0,6) жодною мірою не свідчить про наявність причинної взаємозалежності пари рядів, що досліджуються.

За розрахованими парними коефіцієнтами кореляції можна побудувати матрицю, що дозволяє швидко та якісно проаналізувати отримані значення:

Елементи	Mn	Fe	Ti
Mn	*	0,20	0,67
Fe	0,2	*	-0,024
Ti	0,67	-0,024	*

Примітка. Жирним шрифтом позначені значимі коефіцієнти кореляції.

На підставі проведених розрахунків необхідно зробити висновок про ступінь кореляції хімічних елементів двох вибірок за умови різних рівнів надійності оцінювання.

Множинний коефіцієнт кореляції ($R_{x(y,z)}$) вказує на зв'язок однієї змінної з іншими $m-1$ змінними. При $m = 3$ множинний коефіцієнт кореляції розраховується за формулою:

$$R_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{r_{xy}^2 + r_{xz}^2 - 2r_{xy}r_{xz}r_{yz}}{1 - r_{yz}^2}}, \quad (17)$$

де r_{xy}, r_{xz}, r_{yz} – коефіцієнт кореляції між вибірками x, y і z відповідно.

Значимість розрахованого множинного коефіцієнта кореляції (R) оцінюється за F – розподілом:

$$F = \frac{n-3}{m} \times \frac{R^2}{1-R^2}, \quad (18)$$

де n – кількість значень у одній вибірці;

m – кількість досліджуваних вибірок перемінних;

R – розрахований коефіцієнт кореляції.

У табл. 2 Додатку для заданих $v_1 = m$ і $v_2 = n - 2$ знаходять критичне значення F_{v_1, v_2} і порівнюють зі значенням F . Якщо $F \leq F_{v_1, v_2}$, то коефіцієнт кореляції незначимий і вибірки незалежні.

Література

1. Билоножка П.М. Методические указания к курсу “Общая геохимия”. – Львів: Изд-во Львов. ун-та, 1981. - 32 с.
2. Приставка, О.П. Статистичні методи обробки інформації в геології. – Дніпропетровськ: Вид-во ДНУ, 2001. – 36 с.
3. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. - М.:Недра, 1990.- 480 с.
4. Ферсман, А.Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. - М.: Недра, 1953. – т.1 – 570 с.

ДОДАТКИ

Таблица 1- Розподіл t – Стьюдента

v	$\alpha=0,50$	0,25	0,10	0,05	0,02	0,01
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	0,697	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	0,695	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	0,694	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	0,692	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	0,690	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	0,689	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
21	0,686	1,18	1,72	2,08	2,52	2,83
22	0,686	1,18	1,72	2,07	2,51	2,82
23	0,685	1,18	1,71	2,07	2,50	2,81
24	0,685	1,18	1,71	2,06	2,49	2,80
25	0,684	1,18	1,71	2,06	2,49	2,79
26	0,684	1,18	1,71	2,06	2,48	2,78
27	0,684	1,18	1,71	2,05	2,47	2,77
28	0,683	1,17	1,70	2,05	2,47	2,76
29	0,683	1,17	1,70	2,05	2,46	2,76
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	0,681	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	0,679	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	0,677	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	0,674	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

F	$\alpha/2=0,25$	0,125	0,05	0,025	0,01	0,005
---	-----------------	-------	------	-------	------	-------

Таблиця 2 – Квантіль F – розподілу ($\alpha = 0,05$)

v_2/v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,61	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	9,25	19,3	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,78	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,24	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

ТЕМА 4. ГЕОХІМІЯ ПРОЦЕСІВ МІГРАЦІЇ

Теоретична частина

4.1. Визначення індивідуальних показників хімічного складу вод і умов утворення осадів

Вода є слабким електролітом і невелика частина її молекул дисоціює на водневі та гідроксильні іони: $\text{H}_2\text{O}=\text{H}^+ + \text{OH}^-$. У хімічно чистій воді концентрації цих іонів рівні і при 25° С дорівнюють $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Добуток концентрації цих іонів дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$ і має назву іонний добуток води. Ця величина є сталою в присутності інших електролітів, які при дисоціації також утворюють водневі та гідроксильні іони. Для характеристики середовища достатньо встановити концентрацію одного з них і розрахувати концентрацію іншого. Практично визначають концентрацію водневих іонів, яку виражають величиною рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ моль/л.}$$

Концентрацію гідроксильних іонів також виражають через показник ступеня, взятий з від'ємним знаком:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ моль/л.}$$

Оскільки іонний добуток води $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, то $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (при 25° С). Величина рН є важливим показником кислотності або лужності розчинів, зокрема природних вод. У більшості природних вод концентрація водневих іонів зумовлена в основному відношенням концентрації вільного діоксиду вуглецю та іонів гідрокарбонату. В цих випадках рН коливається в межах від 4,5 до 8,3. На величину рН природних вод впливає великий вміст гумусових речовин, карбонатів та гідроксидів металів, які утворюються внаслідок поглинання вуглекислого газу при фотосинтезі, а також наявність у воді солей, що гідролізуються. Крім того у забруднених поверхневих водах можуть міститися сильні кислоти або основи, які впливають на кислотність води.

Величину рН визначають електрометричним методом за допомогою рН-метрів із скляним електродом. Визначати рН води необхідно одразу після відбору проби, тому що внаслідок проходження в ній хімічних та біохімічних процесів концентрація водневих іонів може значно змінюватися. Якщо значення рН на місці відбору проби неможливе, то її транспортують у лабораторію в спеціальній склянці, забезпечивши відсутність контакту води з повітрям, і одразу ж проводять визначення рН.

Потенціометричне визначення рН із скляним електродом ґрунтується на тому, що зміна рН розчину на одиницю викликає зміну електродного потенціалу на 58,16 мВ при 20°С відповідно до рівняння Нернста $E = E_0 + 58,16 \lg[\text{H}^+]$. Діапазон лінійної залежності потенціалу електрода від рН зумовлений властивостями скляного електрода. Треба мати на увазі, що за допомогою скляного електрода вимірюють не концентрацію, а активність іонів водню, що пов'язано з їх концентрацією рівнянням: $a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$, де f_{H^+} - коефіцієнт активності іонів водню, який залежить від іонної сили μ . Іонна сила в природних водах створюється практично тільки наявністю головних іонів, оскільки їх концентрація значно перевищує концентрацію іонів біогенних елементів, мікроелементів та органічних сполук. Іонну силу природної води розраховують за формулою:

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2,$$

де C_i , Z_i – концентрація та величина заряду головних іонів відповідно.

Знаючи іонну силу природної води, за довідниковими даними знаходять f_{H^+} . Для розрахунку точної концентрації іонів водню за даними рН води користуються формулою:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH} + \text{p}f_{\text{H}^+}},$$

де $\text{p}f_{\text{H}^+} = -\lg f_{\text{H}^+}$.

Наведемо приклад розрахунку наближеної та точної концентрації іонів водню у прісній воді з рН 6,5 та $\mu = 0,05$ ($\sum_i = 1$ г/л). Для цієї іонної сили $f_{\text{H}^+} = 0,86$ і $\text{p}f_{\text{H}^+} = 0,065$. Таким чином, наближена концентрація водневих іонів становить $[\text{H}^+] = 10^{-6,5} = 3,16 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а дійсна $[\text{H}^+] = 10^{-6,5+0,065} = 3,67 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Різниця між точними та наближеними значеннями концентрації H^+ становить близько 15%. Ця різниця менше значуща при зниженні концентрації головних іонів, через те що при цьому зменшується іонна сила і коефіцієнт активності іонів водню наближається до одиниці.

Результат визначення рН залежить від температури, вплив якої можна регулювати спеціальним компенсатором у приладі. Якщо такого компенсатора немає, то пробу підігрівають або охолоджують до потрібної температури (20°С). Якщо температура проби значно відрізняється від 20°С і не приведена до неї, то її відзначають у записі результатів визначення.

Потенціометричному визначенню рН не заважають кольоровість та каламутність води, наявність у ній суспендованих речовин, вільного хлору, окисників та відновників, а також концентрація солей у пробі. Деякі помилки у вимірюванні рН виникають при підвищеному вмісті солей натрію або при

pH > 10. У таких випадках необхідно користуватися спеціальними електродами для вимірювання pH або вводити поправки, відзначені в інструкції до електрода.

Точність потенціометричного визначення pH залежить також від чистоти поверхні електрода. Для дослідження забруднених проб води доцільно користуватися спеціально виділеним для цього електродом. Для регенерації електрода його занурюють на 2 години у 2% розчин соляної кислоти, а потім промивають дистильованою водою. Електрод слід зберігати в дистильованій воді.

Перед початком виміру електрод промивають дистильованою водою, потім досліджуваною водою і лише після цього занурюють у пробу. Перед цим пробу води необхідно пермішати, щоб її склад безпосередньо біля поверхні електрода відповідав її загальному складу. Разом з електродами у пробу занурюють термометр для виміру температури і для внесення, при необхідності, поправок. Величину потенціалу скляного електрода відлічують у мілівольтах або одиницях pH. Метод виміру залежить від типу приладу, яким користуються.

Якщо прилад має лише шкалу у мілівольтах, то необхідно провести його калібровку з використанням буферних розчинів з відомим значенням pH. Для цього будують графік залежності потенціалу від величини pH буферних розчинів і знаходять pH досліджуваної проби води. Якщо прилад має шкалу pH, то його калібрують за стандартними буферними розчинами, які додаються у комплекті з приладом.

Розрахунок концентрації водневих та гідроксильних іонів проводять за вище записаними формулами. Виконання таких розрахунків можливе у всіх випадках, але вони мають практичне значення лише при pH < 5 та pH > 9, коли у воді нагромаджується відчутна кількість кислот або основ.

Важливе геохімічне значення має pH початку утворення гідроксидів металів із розбавлених розчинів їх солей та добуток розчинності гідроксидів. Осадження гідроксидів, як правило, закінчується при pH на 0,5- 1,5 одиниць вище теоретичного значення, тому мову ведуть про інтервал pH осадження, який для Mg^{2+} складає 10,5- 11,0; для Ni^{2+} - 6,7-8; для Al^{3+} -4,1-6,5. Осадження залежить від концентрації металу. Так Al^{3+} при концентрації 1 г/л осаджується із розчину з pH =3,6, а при 10^{-5} г/л- з pH = 5,3. При осажденні можуть виникати стійкі колоїдні розчини металів, які підвищують їх міграційну здатність. Корективи вноситься сорбція, утворення комплексних іонів.

Дані про pH осадження у більшості випадків пояснюють особливості міграції елементів. Наприклад, концентрація Fe^{3+} в воді при pH = $4 \cdot 10^{-6}$ г/л. Тому катіон Fe^{3+} існує лише в дуже кислих водах (зона окислення сульфідних родовищ). При підвищенні pH до 4, Fe^{3+} осаджується в вигляді гідроксиду. Al^{3+} також існує тільки в сильно кислих водах, при pH = 5 його концентрація знижується до $5 \cdot 10^{-5}$ г/л. Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zn^{4+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} існують тільки в кислих водах, мало розповсюджених в земній корі, тому ці катіони легко випадають з природних вод у осаді і мають низьку міграційну властивість. Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} в значних кількостях можуть знаходитися в розчині навіть при pH = 8 (Ni^{2+} - $9,3 \cdot 10^{-3}$ г/л; Co^{2+} - $1,5 \cdot 10^{-2}$; Zn^{2+} - $2,9 \cdot 10^{-3}$). В природних водах їх вміст нижчий, тому гідроксиди не осаджуються. Осадження цих металів пов'язане з утворенням нерозчинних сульфідів, фосфатів, арсенатів, карбонатів. Вплив pH має другорядне значення.

Для багатьох рідкісних елементів роль pH в осажденні гідроксидів також не значна, оскільки концентрація цих металів в водах нижча їх вмісту в розчині після осадження гідроксидів.

Утворення комплексних аніонів змінює умови осаження металів. pH осаження $UO_2(OH)_2$ 3,8 – 6,0 (в залежності від концентрації UO_2^{2+} в розчині). Ці дані включають міграцію U в водах з pH > 6. Однак U в цих водах мігрує оскільки утворює розчинні карбонатні комплекси. Для більшості елементів утворення комплексних іонів підвищує pH осаження гідроксидів і взагалі підвищує розчинність.

З підвищенням температури pH зростає: в водах з $t = 100^{\circ}C$ в нейтральному середовищі pH = 6,12; при $400^{\circ}C$ – 5,5; при $0^{\circ}C$ – 7,97.

Води зони гіпергенезу поділяють на 4 класи в залежності від величини pH. До сильноокислих відносять води з pH < 3. Вони розповсюджені, але на незначних площах. Кислотність таких вод пов'язана з окисленням піриту та інших дисульфідів, яке приводить до утворення H_2SO_4 . В сірчано кислих водах легко мігрує більшість металів, в тому числі Fe, Cu, Al, Zn. До слабоокислих відносять води pH = 3 – 6,5. Їх кислотність обумовлена розкладом органічних речовин, що супроводжується надходженням в воду CO_2 фульвокислот. Якщо в гірських породах є малорухомі сильні катіони, то кислотність нейтралізується не повністю і в системі панує слабокисле середовище. В таких водах легко мігрують метали в формі бікарбонатів та комплексних сполук з органічними кислотами. Подібні води розповсюджені у біосфері.

Нейтральні та слабоолужні води мають pH = 6,5 – 8. Їх реакція визначається відношенням концентрації бікарбонату кальцію до його карбонату або бікарбонату до CO_2 . Такі води менш сприятливі для міграції більшості металів, які осаджуються в формі нерозчинних гідроксидів,

карбонатів. Аніогенні елементи мігрують добре (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se). Ці води характерні для морів і океанів, аридних ландшафтів, вод вапняків та вивержених порід. Сильно лужні води з $pH > 8,5$, своєю реакцією завдячують наявності соди ($NaHCO_3$) рідко Na_2CO_3 . В лужних содових водах легко мігрує кремнезем, гумати, Al (який утворює розчинні акваалюмінати Na), Mo. Група елементів, сполуки яких поганорозчинні в нейтральному та слабколужному середовищі, в содових водах мають високу міграційну властивість, оскільки в таких умовах виникають карбонатні розчинні комплекси (Cu, Zn, Be, U, Sc, Zr). В сильнолужних водах легко мігрують Na, Li, F, Mo, U, Be, B, але ці води “заборонені” для Ca, Mg, Ba, Sr, Fe. Елементи, які утворюють сильні катіони (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) мають вищі кларки ніж ті, що утворюють сильні аніони (Cl, F, S, V, S, P), тому кислі води, взаємодіючи з гірськими породами, усереднюються, кисла реакція змінюється нейтральною або лужною.

За впливом на кислотність вод, мінерали зони окислення сульфідних родовищ поділяють на активні, напівактивні та неактивні. Причому мінерали можуть бути активними в одній системі і неактивними в іншій. Наприклад, пірит активний в корі вивітрювання, де його окислення приводить до появи H_2SO_4 , але цей мінерал неактивний в глибоких горизонтах підземних вод, які не мають O_2 . Кальцит активний в вологому кліматі, де ґрунтові води слабо мінералізовані, мають кислу реакцію і розчиняють вапняки. В сухому кліматі кальцит неактивний, оскільки сильно мінералізовані $Cl^- - SO_4^{2-}$ води, насичені $CaCO_3$ і не розчиняють цей мінерал. Величина, яка характеризує зміну pH розчину при його взаємодії з мінералами і породами, називається хімічною активністю гірських порід (АК). АК = 3 в кислих розчинах з $pH = 3$; АК = 6,2 в дистильованій воді. Так, АК кальциту 8,2. Це свідчить про його високу хімічну активність в кислому середовищі. Пірит, АК якого 3, неактивний в кислому середовищі.

В результаті зміни кислих умов лужними, слабколужними, різколужними, сильнокислими - слабкокислими в земній корі виникає кислотно-лужна зональність та формується лужний бар'єр (Д). На Д бар'єрі утворюються гідроксиди, карбонати, фосфати, арсенати, ванадати.

При різкому зменшенні pH виникає кислий бар'єр Е, на якому концентруються Si, Ge, Mo. Роль цього бар'єру в утворенні мінералів, руд і аномалій менша, ніж лужного.

Важливою геохімічною характеристикою мінералів служить добуток розчинності. Розглянемо систему: $Ca^{2+} + 2F^- = CaF_2$. На основі закону діючих мас можна записати:

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = [CaF_2]K_1$$

Концентрація $[CaF_2]$, що знаходиться в твердій фазі постійна, а отже $[Ca^{2+}][F^-]^2 = K$

Добуток молярних концентрацій іонів мінералу в його насиченому розчині - величина стала, і називається добутком розчинності (ДР). Ця величина постійна для даної температури і тиску. Для CaF_2 при температурі $25^\circ C$ ДР дорівнює 10^{-98} , тобто $[Ca^{2+}][F^-]^2 = 10^{-98}$. Якщо концентрація Ca^{2+} в воді складає 10^{-2} моль/л, то концентрація F^- 10^{-39} моль/л: $[F^-] = (10^{-98} / 10^{-2})^{1/2} = 10^{-7}$

Коли вміст Ca^{2+} зменшити в 4 рази, концентрація F^- збільшиться в 2 рази.

З правила добутку розчинності випливає, що введення в розчин більш розчинної солі, яка має одноіменний іон з першою, зменшує розчинність першої солі. Так, розчинність CaF_2 зменшується, якщо до його розчину додати розчин $CaSO_4$. Розчинність англезиту ($PbSO_4$) в зоні окислення сульфідних родовищ низька в зв'язку з надлишком $CuSO_4$ та $ZnSO_4$. Останні ніби зберігають $PbSO_4$ від розчинення. Після вилуження інших сульфатів розчинність англезиту підвищується.

Знаючи вміст в розчині одних іонів, за допомогою ДР можна орієнтовно визначити концентрацію інших. Звичайно, даний розрахунок умовний, оскільки природні води містять різні аніони та катіони в тому числі комплексні, і в різних кількостях, температура їх змінна. Але і такі обчислення корисні при аналізі геохімічних даних.

Наприклад, з розрахунків ДР випливає, що із природних вод, які містять біля 1 г/л SO_4^{2-} численні метали осаджуватися не будуть при їх вмісті $1 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$ г/л. Для осадження сульфатів необхідно, щоб вміст Ag^+ складав 3,2 г/л, Pb^{2+} - $2,7 \cdot 10^{-4}$ г/л; Sr^{2+} - $6,6 \cdot 10^{-3}$ г/л. Тому з поверхневих та ґрунтових вод з фоновим вмістом Cu, Ni, Co сульфат-іон не буде осаджувати ці метали, а сульфід-іон - буде. Тільки в зоні окислення свинцевих родовищ, де в воді підвищується концентрація Pb^{2+} , може утворитися англезит ($PbSO_4$), а галеніт (PbS) може виникнути майже всюди, де є іон S^{2-} . Доказом цього служать знахідки галеніту та сфалериту в вугільних покладах, в яких важко припустити високі концентрації Pb^{2+} та Zn^{2+} в водах. Слід зауважити, що чорні морські глини збагачені сульфідами металів, а сульфати в них відсутні. Розрахунки показують, що ґрунтові води, які містять 10^{-6} г/л PO_4^{3-} , будуть осаджувати Pb^{2+} і не будуть осаджувати Zn^{2+} при концентрації цих іонів 10^{-6} г/л. Для точних розрахунків необхідно знати реальні форми знаходження елементів в природних водах. В протилежному разі можлива невідповідність теоретичних висновків природним даним. Розглянемо дисоціацію бариту в воді: $BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$

$$K_p = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

Оскільки барит в воді практично не розчиняється, то $K_p = [BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \text{const}$ Добуток концентрації іонів важкорозчинної сполуки і буде добутком розчинності $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \text{ДР}$. По значенню ДР можна знайти розчинність речовини (S, моль/л).

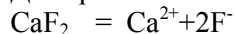
Для бінарних сполук ($BaSO_4$ барит):

$$\text{ДР} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S, \text{ДР} = SS = S^2$$

$$S = \sqrt{\text{ДР}}$$

Для триіонної сполуки (CaF_2 флюорит):

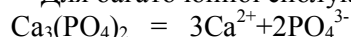


$$\text{ДР} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[F^-] = S$$

$$\text{ДР} = S(2S)^2 = 4S^3; \quad S = \sqrt[3]{\text{ДР}/4}$$

Для багато іонної сполуки ($Ca_3(PO_4)_2$ вітлокит):



$$\text{ДР} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

$$\frac{1}{3}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[PO_4^{3-}] = S$$

$$\text{ДР} = (3S)^3 (2S)^2 = 108S^5; \quad S = \sqrt[5]{\text{ДР}/108}$$

ДР англезиту $PbSO_4$ $1,7 \cdot 10^{-8}$. Знайдемо концентрацію іонів Pb^{2+} та SO_4^{2-} , при якій буде утворюватися цей, мінерал $PbSO_4 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$

$$\text{ДР} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

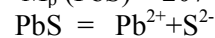
$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S$$

$$\text{ДР} = S^2$$

$$S = \text{ДР} = (1,7 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Розчинність галеніту PbS становить 10,58 г/л. Розрахуємо добуток розчинності.

$$M_p(PbS) = 207 + 39 = 239 \text{ г/л}$$



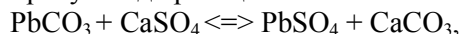
$$\text{ДР} = [Pb^{2+}][S^{2-}] = S^2$$

$$S = 10,58/239 = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{ДР} = (4,4 \cdot 10^{-2})^2 = 19,39 \cdot 10^{-2}$$

Завдання для самостійного розв'язку

1. Застосувати термодинамічні розрахунки до реакції:



церусит ангідрит

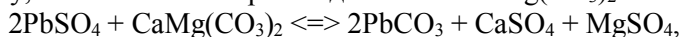
англезит кальцит

$$\Delta G \quad -149,7 \quad -315,56 \quad -193,89 \quad -269,78$$

$$\text{ДР} \quad 1,5 \times 10^{-13} \quad 6,1 \times 10^{-5} \quad 2 \times 10^{-8} \quad 4,8 \times 10^{-9}$$

Чи буде стійкою асоціація церуситу і ангідриту?

2. Чи буде стійкою асоціація англезиту і церуситу, якщо присутня магнезитова молекула $MgCO_3$ чи у вигляді власне магнезиту, чи в більш поширених доломіті – $CaMg(CO_3)_2$ та хантиті – $Mg_3Ca(CO_3)_4$?



англезит доломіт

церусит ангідрит

ΔG , ккал

$$-193,89$$

$$-520,5$$

$$-149,7$$

$$-315,56$$

$$-280,5$$

Домашнє завдання

1. Розчинність бруситу $Mg(OH)_2$ при 18°C дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Знайдіть добуток розчинності.

2. Добуток розчинності халькозину (Cu_2S) $2,5 \cdot 10^{-48}$. Розрахуйте розчинність халькозину.

Введення в розчин сильних електролітів, що мають одноіменний іон з іоном осаду, знижує його розчинність. Розрахунок розчинності осадів в такому випадку не складний. Так, розчинність бариту зменшується в кислій геохімічній обстановці. Якщо концентрація H_2SO_4 становить 0,01 н, то розчинність бариту дорівнює: $S = [Ba^{2+}] = \text{ДР}/[SO_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-10}/10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Геохімічно це виражається в збільшенні товщ осадів. Однак в багатьох випадках одноіменні іони можуть утворювати з іонами осаду комплексні сполуки незначної стійкості. Більшість осадів відноситься до цього типу. Введення невеликого надлишку одного з іонів спочатку зменшує

розчинність. При великому надлишку одноіменних іонів розчинність починає збільшуватися і може навіть стати вищою розчинності у воді.

Розглянемо розчинність кераргіриту в кислій геохімічній обстановці з концентрацією HCl в ній 0,01 н. Відомо, що між іонами Ag та хлорид іонами можуть утворюватись малодисоційовані комплексні групи: AgCl, [AgCl₂]⁻, [AgCl₃]²⁻, [AgCl₄]³⁻. Стійкість цих комплексних груп характеризується такими константами стійкості:

$$B_1 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]} = 5 \cdot 10^2$$

$$B_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]^2} = 5,6 \cdot 10^4$$

$$B_3 = \frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]^3} = 2,5 \cdot 10^5$$

$$B_4 = \frac{[AgCl_4^{3-}]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]^4} = 8 \cdot 10^5$$

Розчинність хлориду срібла дорівнює сумі концентрацій вільних іонів срібла і всіх комплексних груп:

$$S = [Ag^+] + [AgCl] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] + [AgCl_4^{3-}]$$

Вираз [AgCl] означає концентрацію молекул AgCl в насиченому розчинні, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою осаду. Підставивши в останнє рівняння значення констант стійкості, отримаємо:

$$S = DP/[Cl^-](1 - B_1[Cl^-] + B_2[Cl^-]^2 + B_3[Cl^-]^3 + B_4[Cl^-]^4) =$$

$$= (1,8 \cdot 10^{-8}) / 10^2 (1 + 5 \cdot 10^2 \cdot 10^{-2} + 5,6 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4} + 2,5 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} + 8 \cdot 10^5 \cdot 10^{-8}) = 2,16 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Для 1 н розчину отримано $S = 1,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Введення в розчин сильних електролітів, що не мають одноіменного іону з іонами осаду, збільшує його розчинність. Розчинність осадів в присутності сильних електролітів розраховують за рівнянням:

$$DP = PA / f^2,$$

де ПА-показник активності іонів;

f -середній показник активності, який розраховують за формулами:

$$\lg f = -0,5^2 M^{1/2} / (1 + M^{1/2}), \text{ якщо } 0 < M < 0,1;$$

$$\lg f = -0,5^2 (M^{1/2} (1 + M^{1/2}) - 0,2M), \text{ якщо } 0,1 < M < 0,1$$

$$M = (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) / 2,$$

де С – концентрації іонів, що присутні в розчині;

f – заряд іону;

М – іонна сила розчину.

Визначимо чи буде в водах, багатих NaCl утворюватися барит, якщо $PA = 10^{-10}$, а концентрація NaCl становить 0,05 н. Розрахуємо іонну силу розчину NaCl

$$M = (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) / 2 = 0,05; \quad 0 < M < 0,1; \quad \lg f = -0,36; \quad f = 0,45$$

$$DP_{(NaCl)} = 10^{-10} / 0,45^2 = 5 \cdot 10^{-10}$$

$$DP_{(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$DP(NaCl) > DP$ осад буде розчинятися.

Визначимо чи буде утворюватися кераргірит в водах, багатих MgSO₄, якщо концентрація солі становить 0,05М, $PA = 10^{-10}$

$$MgSO_4 = Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$M = (0,05 + 0,05 \cdot 2^2) / 2 = 0,2; \quad 0,1 < M < 1$$

$$\lg f = -0,13; \quad f = 0,74$$

$$DP = 10^{-10} / 0,74^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$DP_{(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Кислотність середовища істотно впливає на розчинність малорозчинних електролітів, якщо вони утворені атомами слабких кислот.

Якщо НА-слабка одноосновна кислота, то в насиченому розчині її малорозчинної солі MeA_n (де n – число одновалентних іонів A^-) встановлюється рівновага між твердою фазою MeA_n і іонами Me^{n+} і A^- яка виражається схемою: $MeA_n = Me^{n+} + n A^-$, а добуток розчинності визначається рівністю: $DP = [Me^{n+}][A^-]^n$. Якщо до цієї рівноважної системи додати кислоту, то деяка частина аніонів A^- стане учасником другої рівноваги – між іонами A^- , H^+ та малодисоційованими молекулами $A^- + H^+ = HA$. Зменшення концентрації іонів A^- в першому випадку викличе зміну концентрації іонів Me^{n+} , тобто зміщення вправо рівноваги дисоціації малорозчинної солі MeA_n , а отже збільшення її розчинності.

Для того, щоб кількісно визначити вплив кислотності середовища на розчинність малорозчинного електроліту MeA_n , утвореного аніонами слабкої кислоти A^- , потрібно знайти її частку L_1 , яка залишається в розчині в вигляді іонів і приймає участь в рівновазі з твердою фазою.

Розрахуємо розчинність бромаргириту $AgBr$ в 0,01 моль/л розчинні HCl ($DP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $K_{HBr} = 2,5 \cdot 10^{-4}$). Оскільки HCl сильна кислота, яка дисоціює $HCl = H^+ + Cl^-$, то концентрація $H^+ = 0,01$ моль/л

$$L_1 = K / (K + [H^+]) = K / [H^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} / 0,01 = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$$AgBr = Ag^+ + Br^-; [Ag^+] = [Br^-] = S$$

$$[Br^-] = SL_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} S, DP = [Ag^+][Br^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} S^2$$

$$S = 4,6 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{При відсутності кислоти: } S = DP^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-15} = 7,28 \cdot 10^{-8}$$

Отже, в розчині HCl розчинить $AgBr$ збільшиться в $4,6 \cdot 10^{-7} / 7,28 \cdot 10^{-8} = 6,32$ рази.

При визначенні розчинності в кислотах малорозчинних солей двоосновних (H_2A) та триосновних (H_3A) кислот слід попередньо розрахувати мольні частки L_2 та L_3 , аніонів A^{2-} і A^{3-} , що залишилися в розчині.

$$L_2 = K_1 K_2 / (K_1 [H^+] + K_1 K_2 + [H^+]^2)$$

Розрахуємо розчинність $CaCO_3$ в 0,001 моль/л розчинні HCl ($DP(CaCO_3) = 5,2 \cdot 10^{-12}$, для вугільної кислоти $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$). Знайдемо L_2 – частку загальної концентрації іонів Ca^{2+} , що знаходиться в рівновазі з малорозчинним $CaCO_3$.

$$= 2,07 \cdot 10^{-9}$$

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad DP = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$DP = SL_2 S \quad [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = S$$

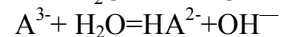
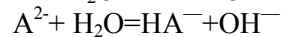
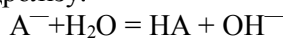
$$DP = S^2 L_2 \quad [CO_3^{2-}] = SL_2$$

$$S = (DP / L_2)^{1/2} = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$S = DP^{1/2} = 0,072 \cdot 10^{-3}$$

Отже розчинність в $CaCO_3$ зросла в $5 \cdot 10^{-2} / 0,072 \cdot 10^{-3} = 694$ рази

На розчинність малорозчинних сполук, утворених аніонами слабких кислот впливає і нейтральне середовище. В цьому випадку збільшення розчинності пов'язане з участю аніонів слабких кислот, наприклад A^- , A^{2-} , A^{3-} , в рівновазі гідролізу.



З збільшенням основних властивостей атомів слабких кислот збільшується частка іонів, що зв'язується в процесі гідролізу, і відповідно зменшується частка іонів (L_1 , L_2 , L_3), що залишаються в розчині і приймають участь в рівновазі з твердою фазою малорозчинної солі.

Приклад. Розрахуємо розчинність фосфориту $Ca_3(PO_4)_2$ з урахуванням гідролізу малорозчинної сполуки:

$$K_1(H_3PO_4) = 7,6 \cdot 10^{-3}; K_2(H_2PO_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}; K_3(HPO_4) = 4,2 \cdot 10^{-13}; DP = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$L_3 = K_1 K_2 K_3 / (K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3 + [H^+]^3) = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

$$[Ca^{2+}] = 1/3 [PO_4^{3-}] = S; \quad DP = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

$$[PO_4^{3-}] = 3SL; \quad DP = S^3 (3SL)^2 = 9S^5 L^2 = 9S^5 L_3^2$$

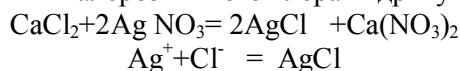
$$S = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Домашнє завдання

1. Розрахувати розчинність родохризиту ($MnCO_3$) і флюориту (CaF_2) з урахуванням гідролізу $DP(MnCO_3) = 1,8 \cdot 10^{-11}$; $DP(CaF_2) = 4 \cdot 10^{-11}$
 $K_1(HF) = 6,8 \cdot 10^{-4}$; $K_1(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2(H_2CO_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$

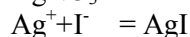
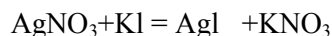
2. Розрахувати розчинність аркантиту Ag_2S в 0,01 моль/л розчинні HCl $\text{ДР}=6,3 \cdot 10^{-50}$ $K_1(\text{H}_2\text{S})=10^{-7}$; $K_2(\text{H}_2\text{S})=10^{-14}$ та селіту MgF_2 в 0,001 моль/л розчинні HNO_3 , $\text{ДР}(\text{MgF}_2)=6,5$; $K(\text{HF})=6,8 \cdot 10^{-9}$

При взаємодії будь-якої розчинної солі срібла з розчинними солями соляної кислоти напрямок реакції визначатиметься утворенням малорозчинного хлорангідриту за реакцією:



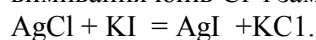
Реакції подібні цій, при яких утворюються малорозчинні сполуки, практично йдуть до кінця.
 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Чим менша розчинність новоутвореної малорозчинної сполуки, тим більше рівновага зміщується в бік її утворення. Розглянемо реакцію утворення йодаргіриту, в тих же умовах при взаємодії AgNO_3 та KI .



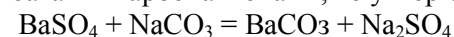
$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Остання цифра свідчить, що з двох реакцій, які йдуть до кінця, друга гетерогенна рівновага відносно першої більше зміщена вправо, оскільки концентрація іонів Ag^+ і I^- , що знаходяться в рівновазі з твердим фазами, нижча. Якщо в водах є KI , то в хлорангідриті спостерігатиметься вимивання іонів Cl^- і заміщення їх I^- за реакцією:



Тому сумісно з родовищами хлорангідриту можуть бути знайдені поклади йодаргіриту.

При певних умовах гетерогенна рівновага може зміщуватися в напрямку утворення малорозчинної сполуки, яка має більше значення ДР . Так, якщо барит знаходиться в водах багатих карбонат іонами, то утворюватимуться поклади вітериту за реакцією:



Тому що $\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} < \text{ДР}(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$

Концентрація іонів Ba^{2+} в насиченому розчині BaSO_4 складає:

$$[\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Вона менша концентрації тих же іонів в насиченому розчині BaCO_3

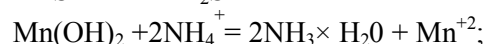
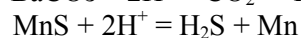
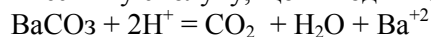
$$[\text{Ba}^{+2}] = 7,1 \cdot 10^{-5}$$

Однак малу концентрацію іонів Ba^{+2} можна компенсувати збільшенням концентрації іонів CO_3^{2-} . Знаючи ДР BaCO_3 не важко розрахувати, що для зміщення вправо приведеної вище рівноваги необхідно, щоб концентрація іонів CO_3^{2-} весь час перевищувала $5,1 \cdot 10^{-4}$ моль, а отже вона повинна перевищувати концентрацію сульфід-іонів більш ніж в 50 разів.

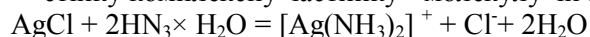
Розчинення осаду - процес зворотний осадженню, проходить в тому випадку, коли добуток концентрації його іонів менший значення його ДР . Для того, щоб виникли умови, що будуть сприяти переходу осаду в розчин, необхідно зменшити концентрацію одного із іонів, додаючи в систему осад - ненасичений розчин такого реагенту, з яким іон може утворити:

- малодисоційовану сполуку: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = 3\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{+3}$;

- нестійку сполуку, що виходить з сфери реакції в вигляді газу:



- стійку комплексну частинку - молекулу чи іон:



Склад вод, мінералів визначається не рівновагою, а головним чином кінетикою процесу. Швидкість хімічної реакції зростає з температурою відповідно формулі:

$$V = V^0 e^{-E_a / RT}$$

де E_a – енергія активації, Дж/моль;

$R=8,314$ Дж/моль – універсальна газова стала;

V – швидкість реакції, м/с;

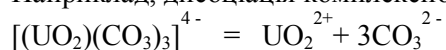
V^0 , E – сталі величини;

T – абсолютна температура, К.

В простих реакціях, які мають одну стадію, E означає ту мінімальну енергію (в розрахунку на один моль), яку повинні мати реагуючі частинки, для того щоб реакція почалась. В зв'язку з цим E називають енергією активації. В земній корі багато термодинамічно допустимих реакцій не реалізується, тому що не досягається енергія активації. Це одна із причин недостатності

термодинамічного аналізу, причин існування “термодинамічно можливих”, але реально не існуючих процесів. Наприклад, пірит і інші сульфіді термодинамічно нестійкі, але вони стійкі фактично, оскільки низькі температури сильно знижують швидкість окислення.

Для кожної зворотної реакції можна визначити константу рівноваги K , яка не залежить від активних концентрацій реагуючих речовин і змінюється тільки зі зміною температури і тиску. Наприклад, дисоціація комплексного іона трикарбонатураніла в гіпергенних умовах протікає так:

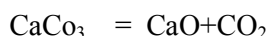


Високий порядок K цієї реакції свідчить про стійкість даного комплексу і незначній кількості UO_2^{2+} в розчині:

$$\frac{[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]^{4-}}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^3} = K = 10^{19}$$

Отже основною формою існування урану є комплексний іон.

Розглянемо реакцію:

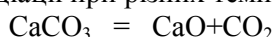


Константа рівноваги цієї реакції визначається за формулою:

$$K_p = [\text{CO}_2] = P_{\text{CO}_2}$$

Рівноважний тиск P_{CO_2} називається тиском дисоціації і залежить тільки від температури і не залежить від кількості твердої фази. Тиск дисоціації збільшується з підвищенням температури. Це справедливо для усіх реакцій, в яких тільки один із компонентів знаходиться в газоподібному стані. Температура, при якій тиск дисоціації 1 бар=760 мм.рт.ст. називається температурою розкладу.

Наприклад, для кальциту тиск дисоціації при різних температурах становитиме:



t°, C	$p, \text{мм.рт.ст.}$
624	4,95
800	201,3
883	763,7
900	999

$$K_p = P_{\text{CO}_2} = 763,7$$

Отже, для дисоціації CaCO_3 необхідна температура 883°C . При вищих температурах протікатиме інтенсивний розклад кальциту. Цей процес протікатиме спонтанно до повного руйнування CaCO_3 .

Згідно принципу Ле Шательє зміни в рівноважних системах протікають в напрямку, який протидіє зовнішнім факторам. Наприклад, при застиганні магматичного джерела, кристалізуються мінерали, утворення яких супроводжується виділенням тепла, що протидіє зниженню температури. З вод соляного озера восени при пониженні температури також осаджуються мінерали, утворення яких супроводжується виділенням тепла. Навесні при підвищенні температури ці мінерали розчиняються, оскільки розчинення пов'язане з поглинанням тепла.

Отже принцип Ле Шательє дозволяє визначити напрямок процесу при зміні зовнішніх умов - тиску, температури, концентрації. Він справедливий тільки для рівноважних систем.

За принципом Ле Шательє при підвищенні тиску в системі, рівновага буде зміщуватися в напрямку утворення меншої кількості молекули газу.

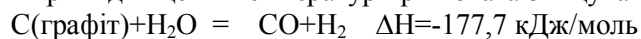
Наприклад, в магмі протікають реакції

- $4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ - при підвищенні тиску рівновага зміщується вправо (в бік де утворилося менша кількість газу);

- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ - при підвищенні тиску рівновага зміщуватиметься вліво;

- $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ - тиск не впливатиме на зміщення рівноваги.

При підвищенні температури рівновага зміщуватиметься в напрямку ендотермічної реакції:



При підвищенні температури рівновага зміщуватиметься вліво, тобто влітку, теплою весною магнезит, що не пройшов стадії діагенезу, розчинятиметься при підвищенні концентрації реагуючих компонентів. Рівновага завжди зміщуватиметься в напрямку прямої реакції.

$[H^+] = 10^{-6}$ моль/л
 $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ моль/л
 $[OH^-] = 10^{-8}$ моль/л
 $[Mg^{2+}] = 1/2[OH^-] = 0,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, що на багато нижче концентрація Mg^{2+} (10^{-4} моль/л), розрахованої за ДР, тому гідроксид не осаджуватиметься.

Задачі для самостійного розв'язку

1. Середні багаторічні концентрації Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} у водах річок басейна Дніпра в період літньо-осінньої межени наведені нижче:

Річка-місце відбору проби води	C_{Cu} , мг/л	C_{Zn} , мг/л	C_{Cr} , мг/л
Стир-м. Луцьк	7,6	57,7	27,8
Десна-м. Чернігів	8,2	8,4	32,4
Рось-м. Корсунь – Шевченківський	13	11,6	7,2

Чи достатньо вказаної концентрації іонів, щоб осаджувалися гідроксиди вказаних металів (ДР $Cu(OH)_2 = 1,6 \cdot 10^{-19}$; ДР $Zn(OH)_2 = 4,5 \cdot 10^{-17}$; ДР $Cr(OH)_3 = 7 \cdot 10^{-31}$).

3. рН початку осадження $Ni(OH)_2$ – 6,7. Розрахувати розчинність та добуток розчинності гідроксиду.

4. Добуток розчинності $Sn(OH)_2$ 10^{-27} . Визначити рН початку осадження гідроксиду.

5. рН початку осадження $Cd(OH)_2$ – 6,7; $Hg(OH)_2$ – 7. Знайти концентрацію Cd^{2+} та Hg^{2+} в воді.

Домашнє завдання

1. Розрахувати концентрацію Fe^{2+} , при якій можливе осадження $Fe(OH)_2$ (ДР = $4,8 \cdot 10^{-16}$) в сильноокислих та сильнолужних водах.
2. Концентрація іонів Fe^{2+} в водах річки Інгул становить 0,26 мг/л. Чи спостерігатиметься осадження $Fe(OH)_3$ (ДР = $4 \cdot 10^{-38}$) в таких водах?
3. Концентрація Zn^{2+} в водах Південного Бугу в період зимової межени 14 мг/л. Якого рівня рН повинні досягти річкові води, щоб спостерігалось осадження $Zn(OH)_2$ (ДР = $4,5 \cdot 10^{-17}$).
4. Добуток розчинності $Cu(OH)_3$ $7 \cdot 10^{-31}$, $Cu(OH)_2$ $1,6 \cdot 10^{-19}$ рН початку осадження речовин 5,3 та 5,4 (відповідно). Чи достатня концентрація іонів Cu^{2+} та Cu^{3+} (відповідно 16,5 та 25,3 мг/л) в водах річки Пруг біля м. Чернівці для осадження вказаних гідроксидів?

Практична частина

Кислотність природних вод залежить від концентрації розчиненого вільного діоксиду вуглецю та вмісту гумінових та інших слабких органічних кислот. Визначення кислотності проводять одразу після відбору проби води. Лужність води зумовлена вмістом у ній солей вугільної кислоти, а також органічних основ та аніонів органічних кислот. Визначення лужності треба проводити безпосередньо після відбору проби води, але не пізніше, ніж через 24 год.

Визначення розчинених у воді вільних кислот і лугів, а також компонентів карбонатної системи та агресивного діоксиду вуглецю ґрунтується на титруванні проби води робочими розчинами гідроксиду натрію або хлоридної кислоти до певних значень рН, які фіксують за допомогою кольорових індикаторів або рН-метрично зі скляним електродом.

Компоненти карбонатної системи перебувають у хімічній рівновазі, яка залежить від рН води. При рН < 4 гідрокарбонати і карбонати практично відсутні у воді. В інтервалі рН 4-8 домінують молекули $H_2CO_3(CO_2)$ та іони HCO_3^- , причому концентрація останніх збільшується при підвищенні рН і досягає максимального значення при рН 8,3-8,4. Коли рН > 8,3, відносна частка CO_3^{2-} збільшується, частка HCO_3^- зменшується, а молекул $H_2CO_3(CO_2)$ практично немає.

Кислотність води визначають титруванням розчином луку. Якщо вода має рН < 5, то титруванням до встановлення рН = 5 по метилоранжу визначають вільну кислотність (m). Для визначення загальної кислотності (p) пробу води титрують лугом до рН = 8,3 у присутності фенолфталеїну. Вільна кислотність є частиною загальної кислотності і зумовлена присутністю у воді більш міцних кислот, ніж H_2CO_3 . Вміст вільної вугільної кислоти дорівнює різниці p - m. Якщо досліджувана вода має рН > 8,3 (при додаванні фенолфталеїну виникає світло-малинове забарвлення), то її кислотність дорівнює нулю.

Лужність води визначають титруванням розчином соляної або сірчаної кислоти. Якщо вода має рН > 8,3 визначають вільну лужність (n), зумовлену наявністю у воді іонів CO_3^{2-} та аніонів інших міцних основ. Для визначення загальної лужності (q) титрування кислотою проводять до рН = 4,5 у присутності метилоранжу. Вільна лужність є частиною загальної лужності. Різниця q-n дорівнює

вмісту гідрокарбонат-іонів; цю величину, виражену в ммоль екв./л, називають карбонатною або тимчасовою твердістю води. Якщо проба води має $\text{pH} < 4,5$ (при додаванні метилоранжу виникає оранжеве або червоне забарвлення), то її лужність дорівнює нулю.

Визначивши експериментально концентрацію гідрокарбонат-іонів та pH води (концентрацію H^+), можна наближено визначити концентрацію молекул H_2CO_3 та іонів CO_3^{2-} за формулами:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] K_1 \quad \text{та} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+],$$

де K_1 і K_2 – константи дисоціації вугільної кислоти.

Для одержання точних результатів у розрахунках треба враховувати коефіцієнти активності іонів, які залежать від іонної сили природної води μ , та температуру води, яка впливає на константи дисоціації вугільної кислоти; відповідні дані можна знайти в спеціальній гідрохімічній літературі.

У водах, кольоровість яких перевищує 40° , інколи визначають також гуматну лужність.

У природних водах завжди містяться іони кальцію, що утворюють малорозчинний карбонат кальцію, до складу якого входить один із компонентів карбонатної рівноваги – іони CO_3^{2-} . Під дією розчиненого у воді вуглекислого газу вапняк розчиняється у зв'язку з утворенням більш розчинної сполуки гідрокарбонату кальцію, яка дисоціює на іони кальцію і гідрокарбонату. Розчинення карбонату кальцію під дією діоксиду вуглецю має місце тільки в тому випадку, коли концентрація HCO_3^- (CO_2) перевищує концентрацію, що відповідає стану рівноваги в системі:



Якщо у воді концентрація вуглекислого газу більша ніж потрібно для підтримання стану рівноваги в цій реакції, то надлишок вуглекислого газу є агресивним, він взаємодіє з металами або бетоном, розчиняючи їх.

Для знаходження концентрації агресивного діоксиду вуглецю треба визначити концентрацію вільної вугільної кислоти p- m і порівняти її з концентрацією C_{CO_2} , яка відповідає відзначеній вище рівновазі. Коли $\text{p- m} \leq \text{C}_{\text{CO}_2}$, то у воді відсутній агресивний діоксид вуглецю. Якщо $\text{p- m} > \text{C}_{\text{CO}_2}$, то така вода здатна розчиняти CaCO_3 .

Титруванню з кольоровими індикаторами заважають забарвлення води, її каламутність, а також наявність у воді міцних окислювачів, наприклад хлору, який руйнує індикатор. У таких випадках застосовують pH -метричне титрування. При наявності звичайних кількостей солей алюмінію та заліза (III), які гідролізують і знижують pH води, вільну кислотність визначають після додавання надлишку розчину калій фториду. При визначенні загальної кислотності, вмісту вуглекислого газу та гідрокарбонат-іонів титруються і слабкі органічні кислоти та основи: однак їхня концентрація у природних водах значно менша від кількості карбонатів, тому ними можна нехтувати.

Методика визначення вільної і загальної кислотності та вільної вугільної кислоти. Якщо вода має $\text{pH} < 4,5$, то до 100 мл проби додають 2 краплі розчину метилоранжу і титрують 0,1 моль/л розчином їдконого натру до появи жовтого забарвлення індикатора. При pH -метричному визначенні титрують до встановлення $\text{pH} 4,5$. В іншу колбу відбирають 100 мл води, додають 3-4 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 моль/л розчином гідроксиду натрію до появи рожевого забарвлення індикатора. При pH -метричному визначенні титрують до встановлення $\text{pH} \geq 8,3$. Якщо вода має $\text{pH} 8,3$, то її кислотність дорівнює нулю.

Методика визначення лужності, загальної лужності та гідрокарбонат-іонів. Якщо вода має $\text{pH} > 8,3$, то до 100 мл проби додають 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 моль/л соляною кислотою до переходу жовтого кольору в оранжевий. При pH -метричному визначенні титрують до встановлення $\text{pH} 4,5$. Якщо проба містить багато карбонатів, то при титруванні виділяється CO_2 , що заважає точному визначенню кінця титрування. В цьому випадку при титруванні через пробу продувають повітря, очищене від вуглекислого газу. Якщо проба має $\text{pH} \leq 5,4$, то її лужність дорівнює нулю.

Методика визначення гуматної лужності. Метод ґрунтується на властивості гуматів взаємодіяти з сильною кислотою з утворенням гумінових кислот, які потім титрують гідроксидом натрію. Після визначення загальної лужності по метилоранжу додають до проби, яку вже від титрували, 1 мл 0,1 моль/л соляної або сірчаної кислоти (молярна концентрація еквівалента 0,1 моль/л). Суміш кип'ятять 2-3 хв. для видалення карбонатів, потім швидко охолоджують під струменем водопровідної води, додають 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 моль/л розчином гідроксиду натрію до появи світло-малинового забарвлення.

Вільну та загальну кислотність обчислюють за формулами:

$$m = (\text{Cv}_1 1000) / v \quad ; \quad p = (\text{Cv}_2 1000) / v,$$

де C – концентрація робочого розчину лугу, моль/л;

v – об'єм проби води, мл;

v_1 – об'єм робочого розчину лугу, витраченого на титрування до встановлення $\text{pH} 4,5$, мл;

v_2 – об'єм робочого розчину лугу, витраченого на титрування до встановлення $\text{pH} 8,3$, мл.

Вміст вільної вугільної кислоти обчислюють за формулою:

$$\text{CO}_2 = 44(p - m),$$

де 44- молярна маса еквівалента CO_2 , що дорівнює його молекулярній масі, тому що вільна вугільна кислота титрується лугом до HCO_3^- .

Вільну лужність та загальну лужність визначають за формулами:

$$n = (Cv_1 1000) / v \quad ; \quad q = (Cv_2 1000) / v,$$

де С- концентрація робочого розчину соляної кислоти, моль/л;

v- об'єм проби води, мл;

v_1 -об'єм робочого розчину кислоти, витраченої на титрування до встановлення рН 8,3, мл;

v_2 -об'єм робочого розчину кислоти, витраченої на титрування до встановлення рН 4,5, мл.

Концентрацію іонів HCO_3^- обчислюють за формулами:

$$C_x = q - n \quad ; \quad C_y = M(q - n),$$

де М- молярна маса еквівалента гідрокарбонат-іону (61,02).

Гуматну лужність визначають за формулою:

$$\Gamma = C(v_1 - v_0) 1000 / v,$$

де С- концентрація робочого розчину луку, моль/л;

v- об'єм проби води, мл;

v_1 -об'єм робочого розчину луку, витраченого на титрування після підкислення проби, мл;

v_0 -об'єм робочого розчину луку, еквівалентний кількості добавленої кислоти, мл.

Вміст агресивного діоксиду вуглецю дорівнює його концентрації, яка перевищує концентрацію вільної кислоти в системі, що перебуває в рівновазі з осадом карбонату кальцію. Концентрація гідрокарбонат-іонів в ммоль/л дорівнює концентрації в ммоль екв./л, тобто величині q-n, тому що кислотою титрувались іони HCO_3^- до H_2CO_3 . Концентрацію катіонів кальцію знаходять експериментально. Для наближення розрахунків коефіцієнт активності приймають рівним одиниці. Тоді:

$$C_{\text{CO}_2} = [\text{Ca}^{2+}] K_2 (q - n)^2 / K_1 \text{ДР}_{\text{CaCO}_3}.$$

Концентрацію агресивного діоксиду вуглецю знаходять за формулою:

$$\text{CO}_2 = 44(p - m - C_{\text{CO}_2}).$$

Для точних розрахунків знаходять коефіцієнти активності іонів HCO_3^- та Ca^{2+} за табличними довідниковими даними для певної іонної сили.

Визначення гігроскопічної води. Гігроскопічною називають воду, яка поглинається ґрунтом із повітря і видаляється з нього при температурі 100-105° С. Гігроскопічна вода перебуває в рівновазі з паруватою водою атмосфери і характеризує вологість повітряно-сухого ґрунту. У донних відкладах гігроскопічну воду визначають у повітряно-сухих пробах і її вміст залежить від дисперсного складу проби.

Висушування при температурі 100-105 С призводить до втрат адсорбованих ґрунтом газів – таких як вуглекислий газ, аміак та інші – і частково до втрати гідратної води, яка входить, наприклад, до складу гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Через те результати визначення гігроскопічної води можуть бути завищеними, зокрема при аналізі ґрунтів, відібраних із гіпсоносних горизонтів.

В бюксі з притертою кришкою зважують 1-2 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту, поміщають відкритий бюкс в сушильну шафу і висушують пробу при 100-150 °С протягом 5 годин. Бюкс виймають з сушильної шафи, закривають кришкою і поміщають в ексікатор на 20-30 хв. Вміст гігроскопічної води в процентах відносно маси сухої проби розраховують за формулою:

$$(\text{H}_2\text{O}) = (m_1 - m_2) 100 / g,$$

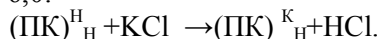
де m_1 - маса бюкса з наважкою ґрунту до висушування, г;

m_2 - те ж саме після висушування, г;

g- маса проби після висушування, г.

В подальшому результати визначення хімічних інгредієнтів у пробі повітряно-сухого ґрунту перераховують на сухий, оскільки вміст гігроскопічної води в ґрунтах і навіть в пробах одного і того ж ґрунту, відібраних із різних горизонтів, є неоднаковими. Для цього результати аналізу помножують на коефіцієнт $K = 100 / (100 - \% \text{H}_2\text{O})$. При визначенні кількох хімічних інгредієнтів з однієї витяжки проби ґрунту доцільно спочатку розраховувати масу сухого ґрунту, помножуючи масу повітряно-сухого ґрунту на коефіцієнт $K = (100 - \% \text{H}_2\text{O}) / 100$, і розраховувати процентний вміст визначуваних інгредієнтів у сухому ґрунті.

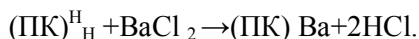
Методика визначення кислотності сольової витяжки ґрунту та обмінної кислотності. Кислотність кислих ґрунтів та донних відкладів визначають витісненням іонів водню 1 моль/л розчином калій хлориду при рН 5,6-6,0:



За величиною рН отриманого розчину з'ясовують ступінь кислотності досліджуваної проби.

Зважують у стакані на технічних терезах 20 г повітряно-сухої або сухої проби, додають 50 мл 0,1 моль/л розчину калій хлориду і збовтують 5 хв. Через 10-15 хв. після збовтування, коли основна частина проби осіде на дно, відбирають порцію розчину і визначають рН зі скляним електродом.

Обмінну кислотність (обмінний водень) визначають шляхом повного витіснення іонів водню іонами барію:



Кількість іонів водню, які перейшли у розчин, визначають титруванням робочим розчином лугу.

1-10 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту або сухих донних відкладів заливають у стакані невеликою порцією 1,0 моль/л розчину барій хлориду, який має рН=6,5. При інших значеннях рН кислотність цього розчину коригують розбавленням лугом або соляною кислотою. Розчин з пробою перемішують і декантують через щільний фільтр. Фільтрат збирають у конічну колбу на 500 мл. Коли об'єм фільтрату досягне 300-400 мл, додають 10-15 краплин індикатора бром тимолового синього (1% розчин у 20% етанолі) і титрують 0,02 моль/л розчином гідроксиду натрію до появи стійкого синього кольору. Якщо на титрування витрачено понад 1 мл розчину лугу, то продовжують промивати пробу, збираючи фільтрат кожного разу в чисту колбу. Промивання закінчують тоді, коли на титрування 300-400 мл фільтрату витрачається менше 1 мл розчину лугу.

Кількість обмінних іонів водню обчислюють за формулою:

$$N=100vCK/g,$$

де V- загальний об'єм лугу, витрачений на титрування, мл;

C- концентрація лугу, моль/л;

K- коефіцієнт перерахунку на суху пробу;

g- маса наважки повітряно-сухої проби, г.

Дослідницька частина

Дослід 1. Налийте у три пробірки по 10-15 краплин дистильованої води і помістіть їх у штатив в один ряд. Додайте у ліву пробірку 1-2 н розчину хлоридної кислоти, в праву – 1 краплину 1-2 н розчину гідроксиду натрію, після чого внесіть в пробірки по одній краплині лакмусу і зверніть увагу на забарвлення індикатора в кожній пробірці. Повторіть подібний дослід з метиловим оранжевим, фенолфталеїном і алізариним жовтим. За наявності достатньої кількості пробірок і великого штативу можна дослід проводити одночасно з усіма індикаторами, розмістивши пробірки у декілька рядів. Результат дослідів представити у таблиці:

Індикатор	Інтервал переходу індикатора	Забарвлення індикатора у середовищі		
		кислий	нейтральний	лужний
Лакмус	5,0-8,0			
Метиловий оранжевий	3,1-4,4			
Фенолфталеїн	8,0-9,8			
Алізариний червоний	10,0-12,0			

У якому інтервалі шкали рН метиловий оранжевий має жовте забарвлення, фенолфталеїн безбарвний, а алізариний жовтий зберігає колір? Чи можна з допомогою метилового оранжевого відрізнити помірно кисле середовище (рН=3) від слабо кислого (рН=5), слабо кисле середовище від нейтрального, нейтральне від лужного? Чи можна з допомогою фенолфталеїну відрізнити кисле середовище від нейтрального, нейтральне від слабо лужного (рН=8), слабо лужне від помірно лужного (рН=11)?

Дослід 2. рН розчину можна встановити з допомогою кількох індикаторів, які мають різні інтервали переходу в порівняно вузькій області шкали рН. Точність методу залежить від числа і підбору індикаторів.

Налийте в 3-4 пробірки по 15-20 крапель досліджуваного розчину. Щоб зменшити кількість пробірок і перелік індикаторів, потрібно попереднім дослідом визначити, в якій області – кислій чи лужній – лежить значення рН досліджуваного розчину. Для цього в одну із пробірок достатньо додати 1-2 краплі лакмусу. Якщо середовище кисле, то подальші проби з індикаторами, інтервали переходу яких лежать у лужному середовищі, виключаються і, навпаки, при синьому кольорі лакмусу, тобто при лужній реакції середовища, виключається дослід з індикаторами, інтервал переходу яких лежить у кислому середовищі, і подальші досліді потрібно проводити з індикаторами, інтервал переходу яких лежать в лужній області.

Припустимо, що після того як з допомогою лакмусу було встановлено кислий характер розчину, подальші випробовування проводилися метиловим оранжевим і метиловим червоним. При цьому забарвлення першого розчину виявилось жовтим (рН ≥ 4,4), а другого – оранжево-червоним (рН ≤ 6,2). Отже, рН досліджуваного розчину лежить в інтервалі 4,4-6,2.

В другому досліді після додавання лакмусу розчин забарвлюється в синій колір. Подальші дослідження проводилися з фенолфталеїном і алізариним жовтим. Перший розчин забарвлюється в рожевий колір (рН >9), а жовтий колір алізариного жовтого означає, що рН ≤10, отже, рН досліджуваного розчину лежить у межах 9-10.

Дослід 3. Смужку універсального папірця на 1/3 потрібно занурити на кілька секунд у досліджуваний розчин, після чого, порівнюючи забарвлення мокрої смужки зі шкалою кольорів, знайдіть приблизне значення рН розчину. При визначенні рН суспензій або слабо зафарбованих розчинів рекомендується нанести краплину досліджуваної рідини на індикаторну смужку з допомогою скляної палички і порівняти зі шкалою зворотню сторону папірця.

Дослід 4. Налийте в окремі пробірки розчини хлориду натрію, хлориду барію, сульфату натрію і нітрату калію; потрібно визначити реакції розчинів з допомогою універсального індикаторного папірця. Для цього розріжте смужку індикаторного паперу на 4-5 частин, і, поклавши їх на смужку білого фільтрувального паперу, доторкніться шматочка індикаторного папірця скляною паличкою, яка змочена у досліджуваний розчин. Перш ніж випробовувати наступний розчин необхідно скляну паличку сполоснути водою. Чи є у розчинах солей надлишок іонів водню і гідроксиду?

Дослід 5. Налийте в одну пробірку 5-6 краплин розчину карбонату натрію, в іншу - такий же об'єм сульфату натрію і порівняйте забарвлення обох розчинів з допомогою універсального індикаторного папірця. Заповніть таблицю:

Сіль	[ОН]	рН

Теми рефератів

1. Деструкція у водоймах
2. Біогенний кругообіг води.
3. Лужні і кислі бар'єри і концентрація хімічних елементів на них.
4. Еколого-геохімічні особливості водних ландшафтів.
5. Особливості міграції і концентрації хімічних елементів у водних розчинах.

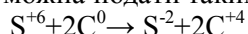
ТЕМА 3. ОКИСНО-ВІДНОВНА ФУНКЦІЯ ЖИВОЇ РЕЧОВИНИ

Теоретична частина

Окисно-відновні процеси характерні для всіх компонентів біосфери – атмосфери, гідросфери, літосфери і ґрунтосфери. Окисно-відновна функція здійснюється живою речовиною біосфери. У процесі фотосинтезу всі автотрофи відновлюють вуглекислий газ, переводячи вуглець в органічні сполуки. Гетеротрофні організми, трансформуючи органічні сполуки, окислюють їх до кінцевих продуктів мінералізації – вуглекислого газу і води. Провідна роль в окисно-відновній трансформації сполук елементів, за винятком відновлення вуглекислого газу, належить мікроорганізмам (хоча деякі з них також відновлюють вуглекислий газ – ціанобактерії, водорості). Серед них є групи, що відновлюють елементи із змінною валентністю (азот, сірку, залізо, марганець) і групи мікроорганізмів, що окислюють ці ж самі елементи. Є і такі мікроорганізми, які можуть змінювати свою функцію в залежності від умов. Так, хемолітоавтотрофи в аеробних умовах є нітрифікаторами, тобто окисниками, а в анаеробних умовах – метаногенними бактеріями, тобто відновниками. Відомі мікроорганізми (мікотрофи), здатні переходити від фотоавтотрофії до хемогетеротрофії, тобто від одного типу живлення до іншого.

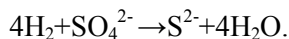
Гетеротрофами є денітрифікуючі бактерії, що існують у морях і ґрунті. Вони перетворюють окиснені форми нітрогену в елементарний азот. Ними є також сульфат редукуючі бактерії, що живуть у морях, озерах, ґрунтах, мулах, нафтових пластових водах. Ці організми відновлюють сульфати, використовуючи як джерело енергії та карбону різноманітні органічні речовини, аж до сирої нафти. Зазвичай вони наявні в місцях нагромадження органіки, а у водоймах знаходяться в при поверхневих шарах води.

Загальну реакцію сульфат редукції можна подати таким рівнянням:



Інтенсивність сульфат редукції в озерах може сягати 20 мг сірководню на кг мулу за добу, а в лабораторних умовах – 100-150 мг сірководню на 1 л середовища на добу.

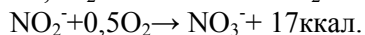
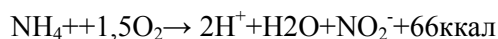
Деякі штами сульфатредуючих бактерій можуть окиснити молекулярний гідроген за участі ферменту гідрогенази:



Вихід енергії за цією реакцією такий великий, що бактерії можуть асимілювати вуглекислий газ і розвиватися автотрофно, без органічної речовини у середовищі. Вони можуть бути як виключно

автотрофами – фото синтетиками і хемосинтетиками, так і гетеротрофами. До них належать нітрити- і нітрофікуючі бактерії, бактерії, що окислюють сульфур, а також ферум і манган бактерії.

Нітри- і нітрофікуючі бактерії перетворюють відновлені сполуки нітрогену в окисні за рівняннями:



Енергія, яка вивільняється при цьому, використовується нітри- і нітрофікаторами для синтезу органічних сполук з мінерального карбону, що поглинається з повітря або розчинів. Нітрофікатори населяють ґрунти та води і їх активність тісно пов'язана з умовами середовища.

В окисненні сірководню до сульфур й далі до сульфатів беруть участь декілька фізіологічних груп бактерій: безбарвні сульфурбактерії, забарвлені сульфурбактерії і тіонові. Перші з них окислюють сірководень оксисеном у своїх клітинах. Енергія, що вивільнюється при цьому, використовується бактеріями для поглинання вуглекислого газу. Сульфур відкладається безпосередньо в клітинах бактерій і може в окиснених умовах переходити в сульфати. Безбарвні сульфурбактерії зустрічаються у водах з незначним вмістом сірководню і тільки у випадку свого масового відмирання можуть утворити значні нагромадження самородного сульфур.

Друга група – забарвлені сульфурбактерії- засвоюють карбонову кислоту фотосинтетичним шляхом і тому є автотрофами. В їх клітинах присутні пігменти – аналоги хлорофілу, тому для розвитку цих бактерій потрібна сонячна енергія. Одні з них – зелені сульфурбактерії – відкладають елементарний сульфур поза клітинами, інші – пурпурові – в клітинах. Ці бактерії дуже розповсюджені у природі, особливо у водоймах. Вони можуть розвинути при високій концентрації сірководню, відіграють велику роль у відкладанні сульфур, але їх існування обмежене ділянкою, куди ще проникає сонячне проміння.

Тіонові бактерії, які також окислюють сірководень до елементарного сульфур на першому етапі реакції, є хемосинтетиками. Вони відкладають сульфур поза клітинами і по закінченні запасів сірководню починають окислювати сульфур до сульфатів. Внаслідок цього з'являється сульфатна кислота і розвиток тонових бактерій припиняється. Якщо ж кислота нейтралізується, то тіонові бактерії можуть піддати окисненню надзвичайно великі кількості самородного сульфур. Через те, що хемосинтетики мають область поширення більш широкую, ніж фото синтетики і виконують обидві стадії окиснення сульфур, то їх можна вважати головними окисниками сполук цього елемента в природі.

До групи тіонових бактерій належить також *Thiobacillus thiooxsdens*, яка окиснює сульфур до сульфат-іону в кислому середовищі при $\text{pH} < 1$. В окисненні відновних сполук сульфур бере участь ще одна група бактерій – *Thiobacillus ferroxidens*. Це хемосинтетики, що здатні трансформувати сполуки двовалентного заліза у тривалентне. За сумісної дії цих двох груп бактерій відбувається окиснення сульфідів заліза, міді, цинку, сурми, молібдену.

У ґрунтах та водоймах живуть бактерії, що можуть окислювати двовалентні форми сполук заліза та марганцю і концентрувати ці елементи у своїх клітинах. Частина бактерій хемотрофна. Джерелом енергії для їх діяльності є вказані реакції окиснення. Даний процес малоефективний з енергетичної точки зору і тому для одержання необхідної кількості енергії бактерії вимушені окислювати величезні кількості елементів.

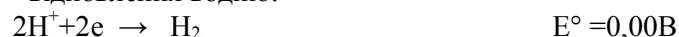
Багато з елементів в земній корі мають властивість знаходитися в різних ступенях окислення. Так для заліза відомі три ступені окислення Fe^0 , Fe^{+2} , Fe^{+3} , для марганцю Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} для урану U^{+4} , U^{+6} . Перехід з одного ступеню окислення в інший супроводжується зміною розчинності, ізоморфних властивостей, що може привести до розподілу близьких до цього елементів.

Існує два типи окисно-відновних реакцій, що обмежують поле, в якому протікає більшість реакцій, що відбуваються на поверхні земної кори :

- розклад води з виділенням вільного кисню :



- відновлення водню:



Оскільки в цих реакціях беруть участь іони H^+ , то на геохімічний процес впливатиме величина pH .

Значення E для деяких окисно-відновних процесів при $\text{pH} = 0$:

Реакція	$E^\circ, \text{В}$	Реакція	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{e}$	1,85	$\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+} + 2\text{e}$	0,41
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	1,75	$\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{e}$	0,40
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	1,50	$2\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{e}$	0,345

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,23	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00
$\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+} + \text{e}^-$	1,00	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,45
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	0,86		

З підвищенням рН на 1, E° буде змінюватися на -0,06 В. Так, при рН = 7 величина E° для реакцій, записаних вище, буде становити:

$$E^\circ = 1,23 - 0,06 \cdot 7 = 1,23 - 0,42 = 0,81 \text{ В}$$

$$E^\circ_2 = 0,00 - 0,06 \cdot 7 = -0,42 \text{ В}$$

Існує загальне правило, відповідно до якого, окислення протікає тим успішніше, чим вище рН розчину. Окисно-відновні реакції в таблиці приведені в послідовності зменшення величини потенціалу. Кожна реакція цього ряду буде відновною для розміщеної нижче і окисною для розміщеної вище. Відповідно до цього правила можна сказати, що доки не окислиться вся маса міді, не почнеться окислення U^{4+} в U^{6+} . І тільки після цього почнеться перетворення V^{3+} в V^{4+} . І вже після цього може пройти окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} .

В багатьох системах окисно-відновні процеси відіграють значну роль. Зміна окисно-відновних умов приводить до появи геохімічного бар'єру, для якого характерна концентрація багатьох елементів зі зміною валентності. При різкому підвищенні окисності середовища формується окисний бар'єр А, для якого на земній поверхні характерна концентрація Fe, Mn, Co, S, Se. При різкому підвищенні відновності середовища утворюються відновні бар'єри В і С, для яких характерне накопичення Cu, Au, Ag, S, Se, U, Mo, V. Окисно-відновні умови характеризуються по вмісту в системі типоморфних елементів, іонів, сполук. З цих позицій виділяють такі окисно-відновні обстановки:

1. Ультраокисна Cr^{6+} , V^{5+} , Te^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Se^{6+} , U^{6+} , Mo^{6+} , N^{5+} , Cu^+ характерна для сухих степів і пустель з лужними ґрунтами та содових озер.
2. Кисла з Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mo^{6+} , U^{6+} , Cu^{2+} (океани, річки, озера).
3. Слабоокисна з Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , U^{6+} , Cu^{2+} (тріщинні води скальних порід).
4. Маловідновна Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} (магма).
5. Відновна Fe^{2+} (гідротермальні жили, сірководневі мули морів і соляних озер, породи місяця, болота тайги, тундри, вологих тропіків).
6. Ультравідновна Fe^0 , Si^0 (земне ядро, мантія, метеорити).

Окисниками можуть бути всі елементи і іони, які можуть приймати електрони, а відновниками - віддавати їх. До найголовніших окисників відносять O_2 , H_2O_2 , S (в формі SO_4^{2-}), C(CO_2), N (NO_2^- , NO_3^-); Fe (Fe^{3+}), Mn (Mn^{4+} , Mn^{3+}). Менша роль відводиться Ti (Ti^{4+}), V (VO_4^{3-}), Cu (Cu^{2+}), Cr (CrO_4^{2-} , Cr^{3+}), ще менша в зв'язку з невеликим кларком U (U^{6+}), Mo (Mo^{6+}) і зовсім незначна Se (Se^0 , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}). Відновниками виступають H_2 , H_2S , CH_4 , Co, різні органічні сполуки, Fe^{+2} , Mn^{+2} , Mn^{+3} .

Окислення обов'язково супроводжує відновлення, але в біогеохімії говорять окремо про окислення і відновлення. Так, в зоні окислення сульфідних родовищ проходить окислення S, Fe, Cu; при цьому відновлюються O_2 однак це не знайшло відображення в назві процесу.

Кожну систему, в якій протікають окисно-відновні реакції, можна охарактеризувати за рівнем окислення або відновлення. Для цього використовують такий кількісний показник як окисно-відновний потенціал.

В земній корі окислення і відновлення протікає при значеннях окисно-відновного потенціалу, відмінних від E_0 . Нестандартні потенціали відповідають різним умовам р, t, рН і концентрації. Не дивлячись на те, що нестандартні потенціали різко відрізняються від E_0 , їх співвідношення для різних елементів витримуються. Так, E_0 реакції $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. В сильно кислому середовищі (+0,771 В) значно вищий, ніж E_0 реакції $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (+0,167 В). При зміні рН, t і концентрації, значення E_h для цих реакцій будуть змінюватися, але Cu^+ буде окислятися при нижчому значенні E_h , ніж Fe^{2+} . Тому величини стандартних потенціалів E також використовують в геохімії.

Лужні і лужноземельні метали мають низькі стандартні і нестандартні потенціали і переходять в стан позитивно зарядженого катіону. Ці елементи сильні відновники, в земній корі вони легко вступають в хімічну взаємодію, тому самородні Na, K, Ca не відомі. Au, Pd мають позитивні потенціали, вони важко вступають в хімічну взаємодію і знаходяться виключно в самородному стані. Інші елементи займають проміжне положення.

З ростом температури E_0 змінюється. Так, якщо стандартний потенціал окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} при 25° С + 0,771В, то при 50° С + 0,8В, при 200° С +0,97В.

Дані про E_h дозволяють судити про міграційну властивість елементів, про умови їх концентрації і розсіяння. І навпаки, якщо встановлена міграція хоча б одного елемента зі змінною валентністю, то можна говорити про величину E_h , а отже про міграцію інших елементів. Наприклад, низька величина E_h в північних болотах визначає можливість міграції в них Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Кисневмісні лужні ґрунтові води степів і пустель несприятливі для міграції Fe^{2+} і Co^{2+} , які в них знаходяться в формі Fe^{3+} і Co^{3+} , утворюють важкорозчинні мінерали. Такі води сприятливі для міграції Se, Mo, U.

В природних водах E_h коливається від + 0,7 до -0,5В. Поверхневі води, які містять вільний кисень, характеризуються інтервалом E_h від + 0,15В до 0,7В. Тріщино-ґрунтові води вивержених порід навіть на глибині 250-300 м. мають $E_h > 0$. Для підземних вод, пов'язаних з бітуміозними породами і покладами нафти, $E_h < 0$.

Води за окисно-відновними умовами поділяють на три типи:

1. Кисневмісні з окисною обстановкою. Для них характерна наявність вільного кисню, елементи знаходяться в високих ступенях окислення, E_h змінюється від 0,15В до 0,4В. Якщо O_2 відсутній, на окисні умови вказує тривалентне залізо. Осадкові породи, що тут формуються, мають червоне, буре і жовте забарвлення.
2. Сірководневі з відновною обстановкою. Вони містять H_2S , HS^- , S^{2-} . Метали не мігрують, оскільки утворюють поганорозчинні сульфідні, E_h від -0,5 до - 0,3В. Забарвлення порід чорне, сіре, зелене.
3. Глесві з відновною обстановкою. Містять CH_4 і інші вуглеводні, Fe^{+2} , H_2 . Метали мігрують легко в формі органічних комплексів. Забарвлення порід біле, сіре, зелене.

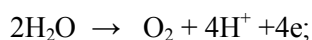
Питання для самоконтролю

1. Дайте означення окисника та відновника і наведіть приклади їх конкретних представників, що характерні для біосфери.
2. Охарактеризуйте мікроорганізми-відновники.
3. Дайте характеристику мікроорганізмів – окисникам, що окислюють сполуки нітрогену, сполуки елементів феруму та мангану.
4. Наведіть приклади мікроорганізмів, що окислюють сполуки сульфору.
5. Наведіть геологічні результати здійснення живою речовиною окисно-відновної функції.

Практична частина

Методика визначення окисно-відновного потенціалу. Величина окисно-відновного потенціалу природних вод залежить від їх газового складу, тому його визначення необхідно проводити на місці відразу ж після відбору проби води. Щоб позбутися впливу кисню повітря на величину потенціалу природної води, застосовують проточні комірки, які ізольовані від повітря. Особливо це стосується вод з низьким окисно-відновним потенціалом.

Для вимірювання окисно-відновного потенціалу як індикаторний електрод використовують платиновий, а допоміжний – хлорсрібний або каломельний. Платиновий електрод при зануренні у розчин (середовище), в якому знаходяться зворотні окисно-відновні системи, набуває потенціал. Швидкість встановлення потенціалу залежить від ряду факторів, головним з яких є окисно-відновна ємність середовища. Це поняття аналогічне буферній ємності. Вона визначається концентраціями у розчині окиснених і відновлених форм елементів із змінним ступенем окиснення. Процес встановлення потенціалу полягає в тому, що індикаторний платиновий електрод набуває певного заряду за рахунок окисників або відновників розчину. Залежно від потенціалу середовища електрод заряджається позитивно або негативно, тобто приймає позитивний або негативний потенціал. При цьому відбувається адсорбція певної кількості атомарного кисню або водню, які утворюються на електроді при електрохімічному розряді води або іонів гідроксилу і водню. При позитивному заряді електрода:



при негативному:



Таким чином, має місце залежність між потенціалом електрода та адсорбцією на ньому атомарних часток кисню та водню.

Величина зв'язана з активностями іонних форм елементів із змінним ступенем окиснення у розчині рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{\text{ок}}/a_{\text{від}}),$$

де E_0 - стандартний потенціал;

$a_{\text{ок}}$ і $a_{\text{від}}$ – активності окисленої і відновленої форм відповідно.

Окисно-відновний потенціал розчину зв'язаний з його рН, оскільки в складних окисно-відновних системах з оксоіонами в електродній рівновазі беруть участь іони водню. Тому вимір потенціалу повинен супроводжуватись додатковим виміром рН.

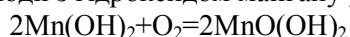
При вимірюванні потенціалу води з великою окисно-відновною ємністю, тобто якщо в ній міститься велика кількість окислювачів та відновників, потенціал платинового електрода встановлюється швидко. Однак при зменшенні ємності окисно-відновної системи розчину потенціали різних індикаторних електродів встановлюються неоднаково. Це пояснюється тим, що кожний електрод має свою власну ємність, яка залежить від його форми, розміру, матеріалу, чистоти його поверхні та від кількості адсорбованих речовин на його поверхні. При встановленні рівноважного потенціалу відбувається його зміна, яка зумовлена як ємністю окисно-відновної системи, так і ємністю приелектродного шару. Тому для одержання надійних результатів необхідно, щоб окисно-відновна ємність електрода була значно меншою від ємності розчину. Цій вимозі відповідають тонкошарові платинові електроди.

На електродну функцію електродів шкідливо впливає велика кількість завислих речовин, детергентів та нафтопродуктів. Вимірюванню потенціалу заважають і іони марганцю (II) при концентрації понад 0,02 мг/л, оскільки на поверхні платинового електрода виділяється осад $MnO(OH)_2$. Тому електрод потрібно відполірувати пастою оксиду алюмінію. При вимірюванні потенціалу вод з великим вмістом кисню після вимірювання електрод треба промити у розчині сульфату натрію для десорбції кисню. Для очищення електродів використовують також органічні розчинники (етанол, ефір та інші) і розчини HCl і $NaOH$.

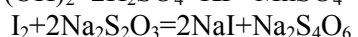
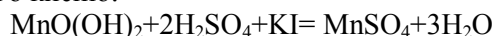
Вимірювання окисно-відновного потенціалу проводять, користуючись рН – метром (шкала mV) з платиновим індикаторним електродом. Проточну комірку наповнюють пробєю води безпосередньо з вододжерела і пропускають через неї воду протягом 5 хв. Після цього потік води припиняють і вимірюють потенціал. Через 10-20 хв. проводять ще два заміри потенціалу. Вони не повинні відрізнятися більше ніж на 3-5 мВ. Якщо різниця між ними досягає 5 мВ, то замір потенціалу продовжують з інтервалом 10 хв. до встановлення його постійного значення.

Проточну комірку наповнюють стандартним розчином для перевірки платинових електродів і вміщують у термостат (25° C). Як стандартні використовують такі розчини: $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,003 моль/л; $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,003 моль/л; KCl 0,1 моль/л. Для цього суміш 3,75 г хлориду калію, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,494 г та $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,634 г розчиняють у дистильованій воді, переносять у мірну колбу ємністю 500 мл і доводять до риски. Через 15 хв. виймають комірку з термостата і вимірюють потенціал. Електроди, які придатні для вимірювання потенціалу дають стабільні показники відносно потенціалу хлорсрібного електрода порівняння в межах 233 ± 5 мВ.

Титриметричне визначення розчиненого у воді кисню йодометричним методом за Вінклером ґрунтується на його взаємодії з гідроксидом мангану у лужному середовищі:



При цьому відбувається фіксація розчиненого кисню. При розчиненні виділеного осаду $MnO(OH)_2$ у кислоті ($pH < 1$) в присутності надлишку йодистого калію утворюється йод, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню:



Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю як індикатора. За кількістю витраченого на титрування тіосульфату можна розрахувати вміст кисню у воді. Мінімальна кількість кисню, яку можна визначити цим методом, дорівнює 0,05 мг O_2 /л. Визначенню кисню у воді заважають великі кількості суспендованих речовин (зависей). Їх видаляють, додаючи до одного літра проби перед фіксацією кисню 10 мл 10% розчину алюмокалієвого галууну та 2 мл концентрованого розчину аміаку. Після відстоювання пробу за допомогою сифону переносять у кисневу склянку. Якщо проба містить органічні зависі, які погано сідають, її освітлюють, оскільки ці речовини можуть спричинити зменшення концентрації кисню внаслідок інтенсивної життєдіяльності мікроорганізмів. Освітлення проби проводять, додаючи 10 мл суміші сульфамінової кислоти та хлориду ртуті (32 г сульфамінової кислоти та 56 г хлориду ртуті розчиняють в 1 л води).

При високому вмісті у воді органічних сполук, хімічне споживання кисню в якій перевищує 15 мг O_2 /л, вводять поправку на їх окиснення йодом. Для цього до окремої порції води вводять надлишок робочого розчину йоду, який відтитровують тіосульфатом. Об'єм розчину тіосульфату, витраченого на титрування, віднімають від об'єму, використаного на титрування після фіксації кисню.

Якщо в пробі вміст нітратного азоту перевищує 0,05 мг/л, тоді перед розчиненням осаду гідроксиду мангану (IV) в кислоті вносять у склянку кілька краплин 5% розчину азиду натрію або 40% розчину сульфамінової кислоти.

Іони заліза (III) в кількостях, менших за 1 мг/л, не заважають визначенню кисню, однак при високій концентрації (до 20 мг/л) їхнього впливу позбуваються додаванням 1 мл 40% розчину фториду калію на 1 л води.

Для калібровки кисневих склянок суху склянку з пробкою зважують з точністю до 0,01 г. Потім заповнюють її по вінця дистильованою водою і закривають пробкою так, щоб не залишилося бульбашок повітря, витирають і знову зважують. Об'єм склянки в мл розраховують за формулою:

$$V=(m_1-m_2)\rho,$$

де m_1 і m_2 – відповідно маса склянки з водою та без неї, г;

ρ – густина води при температурі зважування, г/см³ (в інтервалі температур 15-20° С можна прийняти рівною одиниці).

Заповнюють склянку природною водою по вінця, щоб на внутрішній поверхні не залишилося бульбашок повітря, і вводять окремими піпетками 1 мл 1 моль/л розчину сульфату мангану та 1 мл лужного розчину йодистого калію (15 г речовини розчиняють у 20 мл дистильованої води і 50 г натрій гідроксиду розчиняють у 50 мл дистильованої води; одержані розчини змішують і розбавляють до 100 мл; якщо розчин каламутний, його фільтрують через скляну вату). Для цього піпетку занурюють до половини склянки і в міру витікання розчину піпетку піднімають. Потім швидко закривають склянку пробкою так, щоб не залишилося пухирців повітря, і перемішують. При цьому утворюється осад гідроксиду мангану (II), який частково окислюється до $MnO(OH)_2$ розчиненим у воді киснем. Осад залишають відстоюватись протягом не менше ніж 10 хв. і додають із піпетки 5 мл сірчаної кислоти (1:4). Піпетку спочатку занурюють майже до поверхні осаду і в міру витікання розчину її повільно піднімають так, щоб осад не скамутився. Частина прозорого розчину, який при цьому виливається із склянки, не впливає на результат аналізу. Склянку закривають пробкою і розчин перемішують. При цьому йодид окислюється до йоду, а осад гідроксиду мангану розчиняється. Відбирають піпеткою 50 мл розчину, переносять у конічну колбу на 250 мл і титрують тіосульфатом, поки розчин не стане світло-жовтим. Додають 1 мл 0,5% розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього кольору.

Вміст розчиненого кисню обчислюють за формулою:

$$C_x=(V_{CM} 1000 V_1)/(50(V_1-2)),$$

де C – концентрація тіосульфату в молях екв./л, $C(1/2 Na_2S_2O_3)$;

V – об'єм тіосульфату, витраченого на титрування, мл;

V_1 – об'єм склянки, в яку відбиралася вода, мл;

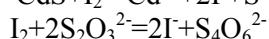
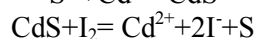
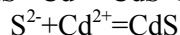
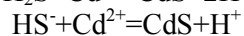
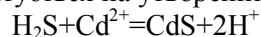
M – молярна маса еквівалентного кисню, $M(1/2 O_2)=8,00$.

Ступінь насичення води киснем визначають за формулою:

$$O_2=100C_x/C_0,$$

де C_0 – рівноважна концентрація кисню в мг/л при температурі води , взятої для аналізу, та атмосферного тиску 760 мм.рт.ст.

Йодометричне визначення загального вмісту сульфідів і сірководню. Визначення сірководню та розчинних сульфідів ґрунтується на утворенні осаду сульфідів кадмію (або цинку):



Осад сульфідів кадмію розчиняють у кислому середовищі в надлишку титрованого розчину йоду. Надлишок йоду відтитровують тіосульфатом. За різницею між кількістю добавленого йоду і його надлишком розраховують вміст сірководню та розчинних сульфідів металів. Йодометричне визначення можна виконувати в двох варіантах. У першому (варіант А) осад сульфідів кадмію або цинку розчиняють у кислоті, а сірководень, який виділяється, окислюють розчином йоду. Цей варіант використовують для аналізу вод, у яких немає речовин, що заважають аналізу. У другому варіанті (варіант Б) – сірководень, що виділився після розчинення осаду сульфідів кадмію або цинку у кислоті, струмом азоту переносять у поглинальний розчин гідроксиду натрію з гліцерином, у якому сірководень визначають також йодометричним методом після підкислення розчину. Цим варіантом користуються тоді, коли проба води містить речовини, які заважають йодометричному визначенню. Чутливість варіанта А становить 0,5 мг H_2S /л, а варіанта Б- 0,05 мг H_2S /л. Сірководень швидко окислюється киснем повітря, через те його треба визначати одразу після відбору проби або консервувати пробу додаванням розчину ацетату кадмію або цинку і розчину гідроксиду натрію. Цей спосіб дає можливість консервувати великі об'єми проби води.

Визначенню за варіантом А заважає наявність у воді розчинених неорганічних і органічних речовин, які реагують з йодом. У цьому випадку суміш гідроксиду та сульфідів кадмію або цинку, осаджених при консервуванні, відфільтровують і промивають осад дистильованою водою. Заважають також речовини, які реагують з йодом і захоплюються осадом гідроксиду і сульфідів кадмію. За

наявності таких речовин сульфіді необхідно визначати за варіантом Б. Вплив іонів заліза (III) усюють, маскуючи їх додаванням до проби води 1 мл 40% розчину фториду калію.

Визначенню за варіантом Б заважає наявність сульфідів, тіосульфатів та ціанідів, які при дії кислоти утворюють SO_2 та HCN . Ці продукти поглинаються розчином гідроксиду натрію і реагують з йодом. Аналогічно ведуть себе багато органічних сполук. Їхньому впливові можна запобігти осадженням сірководню і сульфід-іонів розчином ацетату кадмію. В цьому випадку після поглинання сірководню розчином гідроксиду натрію та гліцерину до нього додають 2 мл розчину ацетату кадмію. Гідроксид і сульфід кадмію відфільтровують через скляний фільтр і промивають дистильованою водою. Далі аналіз проводять за варіантом А.

Склянку певної ємкості наповнюють пробую води по вінця і на місці відбору проби піпеткою додають на дно склянку 1 мл 10% розчину ацетату кадмію і 0,5 мл 25% розчину гідроксиду натрію на кожні 100 мл проби. Склянку закривають так, щоб у ній не було повітря, перевертають для перемішування, і пробу аналізують не пізніше ніж через добу після її відбору і консервації.

Відсмоктують сифоном половину прозорої рідини і, коли необхідно, фільтрують через скляний фільтр для уловлювання слідів сульфідів. В окрему склянку наливають 5-20 мл розчину йоду з молярною концентрацією еквівалентів 0,02 моль/л або 0,1 моль/л кислоти (2:1). Після цього переносять до склянки розчин з осадом сульфідів і через 5 хв. витримання у темряві надлишок йоду титрують розчином тіосульфату з концентрацією 0,02 або 0,1 моль/л до світло-жовтого кольору. Додають кілька краплин 0,5 % розчину крохмалю і дотитровують до зникнення синього кольору. Одночасно визначають об'єм розчину тіосульфату, який витрачається на титрування такого ж об'єму йоду, що був прилитий до проби. Якщо каламутна рідина була профільтрована через скляний фільтр, як зазначено вище, сліди сульфідів, що залишилися на фільтрі, визначають у такий спосіб, який наведено нижче. Їх титрують розчином йоду з $\text{C}(1/2 \text{I}_2)=0,02$ моль/л і цей об'єм розчину йоду додають до його витрати на титрування головної частини осаду проби.

При наявності розчинених речовин, які також реагують з йодом, усю суміш склянки необхідно профільтрувати через скляний фільтр. Осад кількісно змивають дистильованою водою на фільтр. Якщо частки осаду прилипли до стінок і їх не можна кількісно змити, то приливають у склянку приблизно 30 мл дистильованої води, 5 мл розчину йоду з молярною концентрацією еквіваленту 0,02 моль/л і 10 мл розчину соляної кислоти (2:1). У колбу з широкою шийкою вміщують фільтр з осадом, приливають приблизно 30 мл дистильованої води, 5-50 мл розчину йоду з молярною концентрацією еквівалентів 0,02 моль/л або 0,1 моль/л і 10 мл соляної кислоти (2:1). Перемішують і залишають у темряві протягом 5 хв. Потім титрують надлишок йоду 0,02 моль/л або 0,1 моль/л розчином тіосульфату, витрачений на титрування такої самої кількості йоду, яка була додана до проби води.

За варіантом Б переносять кількісно пробу з осадом гідроксиду і сульфиду кадмію в колбу. У дві промивалки, які послідовно з'єднані, наливають по 20-50 мл 0,1 моль/л розчинів гідроксиду натрію і гліцерину. Промивалки приєднують до відповідної трубки і витісняють кисень, пропускаючи слабкий струм азоту протягом 5 хв. Після цього через крапельну воронку додають по 5 мл сірчаної кислоти (1:2) на кожні 100 мл проби. Через 1 год. пропускають слабкий струм азоту і нагрівають колбу до 50-60° С. Промивалки з'єднують, їх розчин кількісно змивають у колбу для титрування з притертою пробкою, приливають 5-20 мл розчину йоду з молярною концентрацією еквівалентів 0,02 моль/л або 0,1 моль/л і 10 мл соляної кислоти (2:1). Закривають колбу пробкою і залишають у темряві протягом 5 хв. після чого титрують 0,02 моль/л або 0,1 моль/л розчином тіосульфату, як вказано у варіанті А.

Концентрацію сульфід-іонів і сірководню обчислюють по двох варіантах за формулою:

$$C_x = ((V_1 - V_2)CM \cdot 1000) / (V - V_3),$$

де С – концентрація тіосульфату, моль/л;

V_1 – об'єм розчину тіосульфату, витраченого на доданий об'єм розчину йоду, мл;

V_2 – об'єм розчину тіосульфату, витраченого на титрування надлишку йоду у пробі, мл;

V_3 – об'єм доданих консервуючих реагентів, мл;

V- об'єм склянки, в яку відбиралася проба, мл;

M-молярна маса еквівалента сірководню, $M(1/2 \text{H}_2\text{S})=17,04$.

Дослідницька частина

Дослід 1. До 1-2 краплин досліджуваного розчину додати стільки ж розчину ацетату свинцю або нітрату кадмію. Поява чорного осаду в першому випадку або жовтого у другому вказує на присутність у розчині сульфід-іонів.

Дослід 2. До 3-4 краплин досліджуваного розчину або 1-2 мікрошпателям сухої речовини сульфідів металів додають кілька крапель соляної кислоти. Газ, що виділяється, визначають з допомогою смужки фільтрувального паперу, змоченої розчином ацетату свинцю.

Дослід 3. До 3-4 крапель досліджуваного розчину – нейтрального або кислого – додають по краплям йодну воду. У присутності сульфід-іонів йод знебарвлюється і утворюється сірка у вигляді добре помітної каламутності або слабкої опалесценції. Якщо досліджуваний розчин – лужний, до нього потрібно додати декілька краплин кислоти до досягнення нейтрального або слабко кислої реакції, так як у лужному середовищі йод диспропорціонує та знебарвлюється і за відсутності відновника.

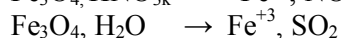
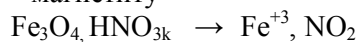
Дослід 4. До 3-4 краплин розчину хлориду або сульфату міді (II) додати такий же об'єм розбавленої соляної кислоти, а потім сірководневу воду. Повторити подібне з розчинами солей кадмію і ртуті (II). Що спостерігаєте? Чому в цих випадках кисле середовище не заважає утворенню малорозчинних сульфідів?

Дослід 5. Налийте в одну пробірку 3-4 краплі свіжого розчину сульфату заліза (II), в іншу-такий же об'єм розчину хлориду або сульфату марганцю (II) і додайте до них сірководневої води. Чи відбувається в цьому випадку зміщення рівноваги в сторону утворення малорозчинних у воді сульфідів заліза і марганцю?

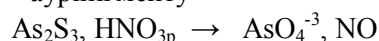
Завдання

1. Напишіть рівняння реакції взаємодії мінералів з азотною чи сірчаною кислотами (концентрованими і розбавленими):

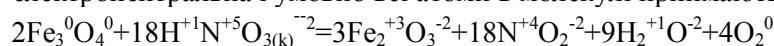
- магнетиту



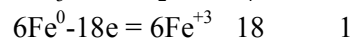
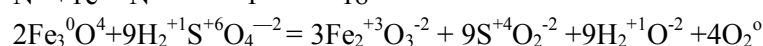
- аурипігменту



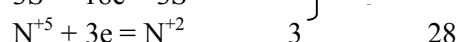
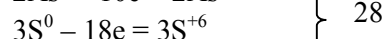
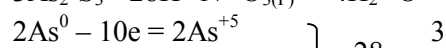
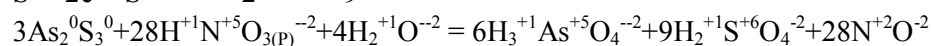
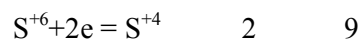
Коли не можливо визначити окисні числа атомів, виходять з того, що молекула в цілому електронейтральна і умовно всі атоми в молекулі приймають нуль-валентним:



18

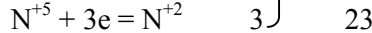
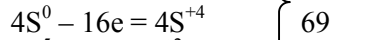
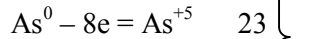
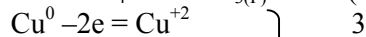
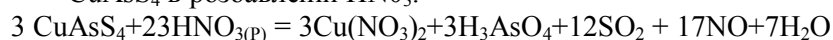


18



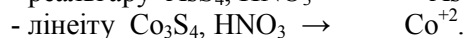
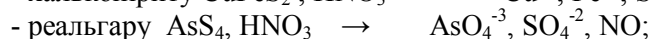
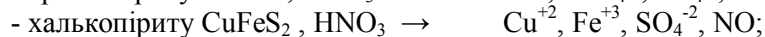
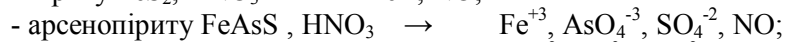
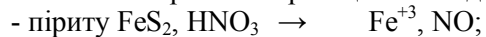
2. Вкажіть продукти і складіть рівняння реакції розчинення мінералу

CuAsS_4 в розбавленій HNO_3 .



Домашнє завдання

1. Напишіть рівняння реакції взаємодії мінералів з азотною кислотою :



2. Вкажіть продукти і складіть рівняння реакції розчинення мінералу $\text{Cu}_2\text{S} \times \text{FeS} \times \text{SnS}_2$ в концентрованій азотній кислоті. Складіть рівняння реакції, представивши формулу мінералу в вигляді $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

ТЕМА 5. ГЕОХІМІЯ МАКРОЕЛЕМЕНТІВ

До макроелементів відносять ті, вміст яких у живих організмах більше за $10^{-1}\%$ (для літосфери більше 1%): O, C, N, H, Ca, S, P, K, Si, Mg, Fe, Na, Cl, Al (за А.П. Виноградовим). Елементи O, C, N, H – основа будови всіх органічних речовин. Хімічний склад тварин і рослин неоднаковий. В організмі тварин нагромаджується більше, ніж у рослинах азоту, фосфору, сірки, кальцію, вуглецю і менше кремнію, алюмінію, марганцю. Оксигену у рослинах міститься більше, ніж у літосфері в 1,5 рази, нітрогену – у декілька разів, карбону та гідрогену – у десятки разів. Тому важливо знати роль кожного хімічного елемента у формуванні та життєдіяльності організмів, чому одні елементи споживаються у великих кількостях (макроелементи), інші – в малих (мікроелементи).

Визначення форм знаходження фосфору у компонентах біосфери

Теоретична частина

Фосфор належить до числа біологічних макроелементів. Це елемент «життя і мислення». Він серед числа 11 хімічних елементів (O, C, H, Ca, K, P, N, S, Si, Na, Mg), які акумулюють організми, та серед 17 хімічних елементів (крім записаних вище B, I, Mn, V, Fe, Cu), без яких неможливим було б виникнення життя на Землі і подальше його існування.

Відношення кількості елемента в живому організмі до кларку О.І. Перельман назвав **біофільністю** елементів. Біофільність фосфору 0,75 (найбільша у карбону 7800).

Б.Б. Полинов усі хімічні елементи, в залежності від їх ролі в живій речовині й біологічному кругообігу, поділив на дві великі групи: **органогени та домішки**. Фосфор належить до абсолютних органогенів.

Участь кожного хімічного елемента в біологічному кругообігу непрямо характеризують **коефіцієнтом біологічного поглинання** (КБП) елемента – це відношення вмісту елемента в золі рослин до його вмісту в середовищі проживання. Фосфор належить, за О.І. Перельманом, до групи елементів енергійного нагромадження, КБП якого 100.

Кларк фосфору $9,3 \cdot 10^{-2}$ ат.%. В основних породах фосфору $1,4 \cdot 10^{-2}$ ат.%, кислих $7,0 \cdot 10^{-2}$ ат.%, ультраосновних $1,7 \cdot 10^{-2}$ ат.%. Відомо 185 фосфоровмісних мінералів, найбільш розповсюдженим є фосфорит кальцію. В природних водах вміст фосфору складає 10^{-4} - 10^{-5} г/л (коефіцієнт водної міграції 0,п - 0,0п). В морській воді вміст фосфору 10^{-5} г/л. Інтенсивно фосфор мігрує в сильно кислих водах зони окислення сульфідних руд, де він осаджує метали. На лужному бар'єрі осаджуються отеніт $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і поліморфіт $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. Фосфор дефіцитний у більшості ландшафтах від тундри до вологих тропіків.

Уже розвідані на суходолі доступні для розробки світові запаси P_4O_{10} складають 60 млрд. т. Але багаті фосфатами родовища нечисленні. Їх інтенсивна розробка і поступове виснаження ставлять питання про пошук нових джерел фосфору, зокрема морських родовищ, і створення дешевих способів переробки фосфорних руд в добрива.

У кругообігу фосфору, по причині відсутності природних газуватих сполук, не приймає участь атмосфера.

Основним природним джерелом надходження фосфатів у ґрунт є повільна ерозія, хімічний розклад мінеральних фосфатів під дією води, вуглекислого газу, кислот і мікроорганізмів ґрунту. Розчинні фосфати стають доступними для засвоєння.

Найбільш важливий цикл кругообігу включає рослин і тварин суходолу, які повертають фосфор ґрунту після своєї загибелі, а також з продуктами життєдіяльності. Відмерлі організми або їх сезонно відмерлі частини, наприклад, листя, мінералізуються мікроорганізмами і повертаються у ґрунт. Мінеральні фосфати ґрунту підлягають процесу ретроградації – перетворенню в практично нерозчинні фосфати і гідрофосфати. Із цих сполук фосфор спроможні засвоїти нечисленні рослини. Процес ретроградації таким чином омертвляє фосфор ґрунту, є тупиковим каналом його кругообігу. Потреба тварин у фосфорі вища, ніж у рослин, так як фосфати є складовою речовини кісток, мозку і клітин нервової системи.

Річний стік фосфатів в океани оцінюється в $3\text{--}4 \cdot 10^6$ т P_4O_{10} . У водоймах фосфор засвоюється фітопланктоном і по харчовим ланцюжкам, включаючи риб і птахів, у невеликій частині повертається у кругообіг у вигляді гуано птахів. Інша, більша частина фосфатів осаджується у морських водоймах у вигляді конкрецій – кулеподібних мінеральних утворень, за складом близьких до апатитів. Цей потік тільки на 7-10 % менший стоку фосфатів в океани.

Вміст загального фосфору у ґрунті в орному шарі коливається від 1,3 (в дерново-підзолистих) до 5,4 т/га (в чорноземах). Основна маса фосфору міститься у ґрунті у формі мінеральних і органічних сполук, недоступних для рослин. У дерново-підзолистих ґрунтах мінеральних сполук фосфору більше, ніж органічних, у чорноземах і торфових – навпаки. Органічні сполуки фосфору представлені переважно нуклепротейдами, фітином, фосфоліпідами, фосфопротейдами. У гумусі фосфор знаходиться у складі гумінових і фульвокислот. Фосфор органічних сполук доступний

рослинам після гідролітичного розкладання їх ферментами з групи фосфатаз. Мінеральні фосфати знаходяться у ґрунті у вигляді солей кальцію, заліза, амонію, тобто склад їх значною мірою визначається складом катіонів у ґрунтовому вбирному комплексі. Наприклад, фосфорити кальцію переважають у нейтральних і лужних ґрунтах, а фосфорити алюмінію і заліза – в кислих ґрунтах.

Основна роль у живленні рослин фосфором належить його мінеральним сполукам, які представлені у ґрунті апатитами, фосфоритами, вторинними мінералами їх розкладання і солями фосфорних кислот. Мінеральні сполуки фосфору ґрунту перебувають у постійній взаємодії і динамічній рівновазі. Їх можна поділити на три групи: сполуки фосфору, що перебувають у ґрунтовому розчині; сполуки, адсорбовані ґрунтовими колоїдами або осаджені; важкорозчинні фосфати первинних і вторинних мінералів мінерального кістяку ґрунту.

Фактор інтенсивності – це основний кількісний показник для фракції фосфатів, який характеризує їх рухомість у ґрунті. Кількісно він виражається величиною концентрації фосфат-іонів у розчинних водних і сольових витяжках (*ступінь рухомості фосфатів у ґрунті*); енергією, необхідною для переходу фосфатів із ґрунту в розчин (*фосфатний потенціал*); коефіцієнтом використання фосфору рослинами. У результаті адсорбції аніонів фосфорної кислоти частина фосфатів вбирається колоїдами ґрунту. Ця фракція характеризує загальний запас рухомих фосфатів (*фосфатна ємність*) та представлена мінеральними і органічними формами, які є резервом тривалого живлення рослин фосфором.

Вміст фосфору у рослинах 0,5 -1,0 % сухої речовини, в тому числі на мінеральні сполуки припадає 10-15%, на органічні 85-90%. Мінеральні сполуки фосфору в рослинах представлені фосфатами кальцію, магнію, калію, амонію. Нагромадження їх в стеблах рослин є ознакою високої забезпеченості рослин фосфором. Органічні сполуки фосфору є ефірами фосфорної кислоти. До них належать фосфатиди, фосфопротеїди, фітин, сахарофосфати, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, макроергічні і інші сполуки. Найбільше фосфору міститься в репродуктивних органах і молодих частинах рослин, де інтенсивно здійснюється процес синтезу органічних речовин. Фосфор сприяє швидкому утворенню кореневої системи рослин. При цьому рослини краще засвоюють поживні речовини з ґрунту, швидше формують наземну масу. Основну частину фосфору рослини використовують у перші фази розвитку, створюючи відповідні його запаси. Потім фосфор легко переміщується із старих тканин у молоді, тобто відбувається його реутилізація. Фосфор поліпшує водний режим і пом'якшує дію на рослини посухи завдяки нагромадженню у вузлах кущення більшої кількості сахарів, поліпшує зимівлю озимих культур та багаторічних трав, підвищує стійкість рослин проти хвороб, зрівноважує дію азотних добрив. Оптимальне фосфорне живлення рослин стимулює всі процеси, що пов'язані з дозріванням плодів, заплідненням квіток, зав'язуванням і формуванням плодів. Надлишок фосфору призводить до передчасного розвитку, відмирання листкового апарату і раннього дозрівання плодів, внаслідок чого рослини не встигають сформувати достатній урожай. Нестача фосфору виявляється в затримці росту і розвитку рослин – утворюються дрібні листки, запізнюється цвітіння і дозрівання плодів. Нижні листки набувають тьмяно сірого, пурпурового або фіолетового кольору. З часом вони скручуються і відмирають. Основним джерелом живлення рослин фосфором є аніони ортофосфорної кислоти, проте рослини можуть частково засвоювати полі- і метафосфати та деякі органічні сполуки фосфору. Найкраще вони засвоюють аніони дигідрофосфату. Для рослин фосфатаніон малодоступний, його використовують тільки бобові культури і гречка. Фосфор, що надійшов у корені рослин у результаті проходження гліколізу і перетворення у циклі Кребса, переноситься на АДФ з утворенням АТФ. Це основний процес акумуляції енергії в клітині. Потім макроенергетичні фосфатні залишки використовують АТФ для заміщення атомів водню в молекулах неорганічних і органічних сполук – процес фосфорилування. За цією схемою відбувається утворення необхідних для живого організму фосфоровмісних сполук. Надходження фосфору в рослини залежить від їх біологічних особливостей, фаз росту і розвитку, рівня фосфорного живлення. Найбільше фосфор потрібний рослинам у перші фази розвитку. Нестача його у цей період не може бути компенсована достатнім надходженням у наступні фази. Більшість культур (цукровий буряк, картопля, капуста) використовують фосфор рівномірно протягом усієї вегетації. Льон найбільше засвоює фосфор у період цвітіння, зернові колосові – у фазу виходу у трубку і колосіння. Для всіх культур характерне інтенсивне переміщення фосфору з вегетативних до генеративних органів, особливо у період їх дозрівання.

В організмі людини міститься 1,5 кг фосфору. Із цієї маси 1,4 кг припадає на кістки, які складаються із гідроксилапатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Зубна емаль складається із фторапатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$. У крові фосфору 0,12%, м'язах 0,22 %, тканинах мозку 0,38 %, зубній емалі 17 %. Нестача цього елемента викликає різні захворювання (рахіт у дітей, крихкість кісток у дорослих). Добова потреба дорослої людини у фосфорі складає 0,8-1,0 г. Вона повністю задовольняється за рахунок фосфоліпідів і фітину – багатого фосфором складного ефіру зернових. Низька швидкість відновлення

фосфору в організмі свідчить про кінетичну інертність біосполук фосфору. Сполуки фосфору часто надзвичайно лабільні. Так, АТФ має середній час життя від 1 сек. до 1-2 хв. в різних тканинах. Так як АТФ - головний молекулярний енергоносіє, швидкість відновлення фосфору багатьох невеликих біомолекул можна порівняти з тривалістю життя АТФ. Вуглеводневий обмін у клітинах мозку не можливий без фосфорорганічних сполук, а фосфорилаза відповідає за синтез і розклад поліцукрів у тканинах мозку. Процес перетворення хімічної енергії у розумову відбувається завдяки окисненню вуглеводів з участю дифосфопіридиннуклеотидів і неорганічних фосфатів. Скорочення м'язів підтримується за рахунок енергії, яка вивільняється під час розпаду АТФ і АДФ (8-11 ккал). При цьому хімічна енергія перетворюється у механічну енергію скорочення м'язів.

Баланс фосфору в організмі людини й тварин необхідно регулювати харчуванням, вводячи в раціон багаті на цей елемент продукти: сири (0,5 %), курячі яйця (0,17 %), рибу, ікру, какао, шоколад, горіхи, сою, овес, гречку, бобові. У харчовому раціоні слід додержуватися співвідношення Р:Са = 1:1,3, яке в природі спостерігається лише у материнському молоці.

Практична частина

Фосфор визначають фотометричним методом у вигляді фосфорно молібденової сині у фільтраті після відділення силіцієвої кислоти. Велика концентрація іонів тривалентного заліза заважає аналізу, тому їх попередньо відновлюють до двовалентного заліза металічним алюмінієм. Для цього відбирають у стакан 10 мл або менший об'єм аликвоти. Додають 10-15 мл дистильованої води, нагрівають до кипіння і вносять невелику кількість порошку металевого алюмінію. При цьому жовте забарвлення розчину, зумовлене наявністю хлориду заліза (ІІІ), зникає внаслідок відновлення іонів. Якщо в стакані залишилися тверда фаза металевого алюмінію, то розчин фільтрують, збираючи фільтрат і промивні води в стакан місткістю 100 мл. Загальний об'єм цього розчину не повинен перевищувати 25-30 мл. В разі необхідності розчин випарюють до названого об'єму. Додають 20% розчин аміаку до появи слабкої каламутності гідроксидів, які розчиняють додаванням кількості краплин 10% соляної кислоти.

Вміст P_2O_5 обчислюють за формулою:

$$C_x = 100 \cdot 1,4946 a \cdot v_1 / v_2 \text{ g,}$$

де a - кількість PO_4^{3-} , знайдена за градувальним графіком в аликвоті, мг;

v_1 - об'єм фільтрату після відокремлення силіцієвої кислоти, мл;

v_2 - аликвота, відібрана для аналізу, мл;

g - маса наважки сухої проби, г;

1000 - перерахунок мг на г;

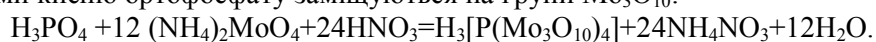
1,4946 - коефіцієнт перерахунку фосфатних іонів на P_2O_5 .

Розчинені форми фосфатів та поліфосфатів необхідно визначати безпосередньо після відбору проби води. Пробу фільтрують через щільний паперовий фільтр на місці відбору. Біохімічні процеси у пробі гальмують додаванням 2-4 мл хлороформу на 1 л. Не рекомендується консервувати пробу додаванням кислоти.

Результати визначення фосфатів та поліфосфатів виражають у мг/л PO_4^{3-} або в ммоль екв./л відповідної іонної форми. Вміст загального фосфору виражають у мг/л PO_4^{3-} . Для розрахунків вмісту різних форм фосфору користуються наступними даними:

Сполука	Р, мг	PO_4^{3-} , мг	HPO_4^{2-} , мг	$H_2PO_4^-$, мг	H_3PO_4 , мг
Р	1,000	2,550	2,582	2,615	2,647
PO_4^{3-}	0,392	1,000	1,013	1,026	1,038
HPO_4^{2-}	0,384	0,987	1,000	1,013	1,025
$H_2PO_4^-$	0,382	0,975	0,988	1,000	1,012
H_3PO_4	0,378	0,963	0,975	0,988	1,000

Фотометричне визначення неорганічного фосфору (ортофосфатів та поліфосфатів). У результаті взаємодії ортофосфатів з молібдатом амонію у кислому середовищі з рН 0,8-0,95 утворюється забарвлена у жовтий колір фосфоромолібденова гетерополікислота $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, в якій чотири атоми кисню ортофосфату заміщуються на групи Mo_3O_{10} :



При дії відновника, наприклад сульфіту, молібден (VI) у гетерополікислоті відновлюється до середнього ступеня окиснення +5,5, який відповідає суміші еквівалентних кількостей Мо (VI) та Мо (V). Внаслідок цього утворюється сполука синього кольору - «молібденова синь». Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації фосфору, який знаходять за градувальним графіком, побудованим на основі стандартного розчину фосфату.

Цю ж реакцію використовують для визначення неорганічного фосфору - суми ортофосфатів та поліфосфатів після гідролітичного розкладу останніх у кислому середовищі; вміст поліфосфатів

знаходять як різницю між неорганічним фосфором та ортофосфатами. Мінімальна концентрація фосфору, яку можна визначити цим методом, становить 0,02 мг PO_4^{3-} /л. Визначенню фосфатів заважають арсенати, а також значні кількості силікатів (понад 100 мг/л) та іонів заліза (III) (понад 1 мг/л). Однак арсенати в природних водах, як правило, відсутні. Вплив силікатів та багатьох інших елементів можна усунути розбавленням проби води перед аналізом, а вплив заліза – додаванням еквівалентної кількості комплексу III. Вплив нітритів усувають сульфаміновою кислотою.

Для визначення ортофосфатів у мірну колбу на 50 мл відбирають піпеткою 25 мл проби води, додають 5 мл сірчаної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 5 моль/л, 5 мл 20% розчину сульфату натрію і при енергійному перемішуванні по краплинах 5 мл 5% розчину молібдату амонію. Об'єм проби доводять дистильованою водою до мітки, розчин перемішують і через 10-15 хв. вимірюють оптичну густину з червоним світлофільтром у кюветі з товщиною шару 5 см. Паралельно вимірюють оптичну густину розчину холостого досліду і віднімають від одержаного результату. Якщо проба води забарвлена, окремо вимірюють її оптичну густину і теж віднімають від оптичної густини проби. При всіх вимірюваннях за розчин порівняння беруть воду.

Визначення неорганічного фосфору (суми ортофосфатів і поліфосфатів) проводять у такій послідовності. У колбу на 250 мл відбирають 100 мл проби води. Додають 2 мл 37% сірчаної кислоти, закривають пробкою-холодильником і кип'ятять 30 хв. Після охолодження пробу нейтралізують 10% розчином їдкою лугу по фенолфталеїну, переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Відбирають піпеткою 25 мл в мірну колбу на 50 мл і визначають ортофосфати. Для побудови градувального графіка у мірні колби на 50 мл відбирають піпеткою 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл стандартного розчину дигідрофосфату калію (0,01 мг PO_4^{3-} /мл), додають 10-15 мл дистильованої води. При побудові калібрувального графіка беруть до уваги, що в одержаному ряді стандартних розчинів концентрація фосфатів у перерахунку на досліджувану пробу води дорівнює 0; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мг PO_4^{3-} /мл.

Концентрацію фосфатів визначають за формулою:

$$C_x = C_0 \cdot n,$$

де C_0 - концентрація, знайдена за градувальним графіком, мг PO_4^{3-} /мл;

n - ступінь розбавлення проби води перед аналізом (якщо вода не розбавлялася $n=1$; якщо взято 10 мл води і розбавлено до 25 мл $n=2,5$). При аналізі за попередньою методикою, величина C_x дорівнює концентрації ортофосфатів; а за останньою методикою – сумарній концентрації ортофосфатів та поліфосфатів.

Визначення легкорозчинних фосфатів методом Ф.В. Чірікова. Цей метод застосовують для визначення вмісту рухомих фосфатів в не карбонатних чорноземах, каштанових та інших нейтральних ґрунтах.

Наважку масою 4 г повітряно-сухого ґрунту, просіяного через сито з діаметром отворів 2 мм, переносять у колбу на 500 мл, додають 100 мл 0,5н розчину оцтової кислоти, збовтують 1 год. і ставлять на відстоювання на 18-20 год. (відстоювання можна замінити збовтуванням протягом 2 год.). Фільтрують. Перші порції фільтрату відкидають. Фільтрат повинен бути чистим, прозорим і безбарвним. У мірну колбу на 100 мл беруть 10 мл фільтрату, 90 мл реактиву Б, перемішують і через 10 хв. колориметрують з червоним світлофільтром. Колір стійкий протягом 24 год. Паралельно готують стандартні розчини. Для цього беруть 0,1917 г двічі перекристалізованого дигідрофосфату калію, розчиняють у 0,5 н оцтовій кислоті і доводять об'єм до 1 л тією ж кислотою. Одержаний розчин містить 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл і є вихідним для виготовлення шкали стандартних розчинів. Шкалу розчинів готують у мірних колбах на 500 мл (кількість розчину (мл): 4; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60). Загальний об'єм в колбах доводять до риски 0,5 н розчином оцтової кислоти. Із одержаних зразкових розчинів відбирають по 10 мл у мірні колби на 100 мл. За величиною показника ФЕК-56М будують графік, за яким знаходять вміст P_2O_5 в досліджуваних розчинах.

Розрахунки даних аналізу на вміст P_2O_5 в мг на 100 г ґрунту проводять за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 100A/100av,$$

де A - концентрація P_2O_5 , знайдена за графіком для досліджуваного розчину, мг;

100 в знаменнику – для перерахунку концентрації P_2O_5 на 1 мл;

a - відношення об'єму розчину оцтової кислоти до наважки;

v - розведення аліквоти;

100 в чисельнику – для перерахунку на 100 г ґрунту.

Фосфор є одним із основних елементів живлення, а в ґрунті є часто найбільш дефіцитним елементом для рослин. Визначення вмісту фосфору у рослинах дозволяє робити висновки про його винесення з ґрунту з урожаєм.

Орієнтовні дані про вміст фосфорної кислоти в рослинах наведено нижче:

Частина	Зернові	Бобові	Цукровий буряк	Картопля
---------	---------	--------	----------------	----------

рослини				
Зерно, корені, бульби	0,7-0,8	1,0	0,3-0,4	0,34-0,35
Солома, гичка, бадилля	0,2-0,35	1,35	0,2-0,7	0,23-0,68

Визначення рухомої фосфорної кислоти в некарбонатних чорноземах методом В. Труага.

Із добре перемішаного зразка повітряно сухого ґрунту беруть наважку 1 г і переносять в колбу на 500 мл. Додають 200 мл 0,002 н розчину сульфатної кислоти, у кожному літрі якої розчинено 3 г амоній сульфату. Закривають колбу пробкою і збовтують 30 хв. Фільтрують. 50 мл фільтрату переносять піпеткою в мірну колбу на 100 мл, додають дистильованої води до 90-95 мл. Після збовтування фільтрату з водою, в колбу додають 4 мл сульфат-молібденового розчину та 6 крапель хлориду олова (II), доводять до мітки і знову збовтують. Одночасно готують стандартну шкалу для порівняння. Для цього в 10 мірні колби по 100 мл вливають із бюретки зразковий розчин фосфатів, в кожному мл якого міститься 0,01 мг фосфор (V) оксиду. В першу колбу додають 0,5 мл, в другу - 1,0 мл... в десяту - 5 мл. Потім усі колби доводять водою до 90 мл. Після перемішування розчинів в кожену колбу додають по 4 мл сульфат молібденового розчину та 6 крапель хлориду олова (II), доводять загальний об'єм до риски і знову добре перемішують. Всі колби із зразковими розчинами ставлять по черзі від першої до десятої на листок білого паперу і проводять порівняння кольорів досліджуваного і зразкового розчинів. Кількість фосфору обчислюють в мг на 100 ґрунту. Наприклад, колір досліджуваного розчину зійшовся за кольором з 4-ою колбою шкали, в якій міститься 2 мл зразкового розчину, тобто 0,02 мг P_2O_5 . 50 мл фільтрату, взятого для аналізу, відповідає 0,25 г ґрунту:

1 г ґрунту – 200 мл;

X – 50 мл

$X = 50/200 = 0,25$ г,

тоді в 100 г ґрунту буде $100(0,02/0,25) = 8$ мг P_2O_5 на 100 г ґрунту. Щоб перевести результати на абсолютно сухий ґрунт, їх необхідно помножити на коефіцієнт гігроскопічності.

Визначення рухомої фосфорної кислоти в дерново-підзолистих ґрунтах методом А.Т. Кірсанова. Наважку 5 г повітряно-сухого ґрунту переносять у колбу на 100 мл. Приливають піпеткою 25 мл 0,2 н хлоридної кислоти і збовтують протягом 1 хв. Розчин фільтрують у чисту колбу (фільтрат попередньо необхідно промити тим же розчином хлоридної кислоти для усунення слідів фосфатів). 5 мл фільтрату переносять піпеткою в пробірку, приливають 5 мл молібденового розчину і помішують протягом 20-30 сек. олов'яною паличкою до одержання блакитного кольору, ополіскують дистильованою водою і витирають чистим фільтрувальним папером. Одержаний досліджуваний розчин порівнюють із шкалою зразкових розчинів, в яких відомий вміст фосфорної кислоти в мг P_2O_5 на 100 г ґрунту.

Якщо в досліджуваному розчині інтенсивність кольору буде більша, ніж у колбі №12 із зразковим розчином, то 10 мл фільтрату необхідно розбавити 0,2 н розчином хлоридної кислоти в 5 разів (довести до мітки 50 мл). Із добре перемішаного розчину беруть 5 мл і додають 5 мл молібденового розчину. Перемішують олов'яною паличкою, порівнюють із шкалою зразкових розчинів. Вносять поправку на розведення (результат множать на 5). Інколи при помішуванні олов'яною паличкою досліджуваного розчину з'являється зелене забарвлення, що вказує на малу кількість рухомих фосфатів у ґрунті, а отже на потребу рослин у фосфорних добривах. При цьому порівняння із зразковими розчинами блакитних відтінків не потрібне.

Визначення фосфорної кислоти у рослинах. Принцип методу оснований на визначенні фосфору в золі після спалювання рослинного матеріалу, взаємодії фосфорної кислоти і її солей з молібденово кислим амонієм у кислому середовищі у присутності відновника – хлористого олова в результаті чого утворюються сполуки, що мають синій колір, інтенсивність якого прямо пропорційна вмісту фосфорної кислоти у розчині.

«Сиру» золу з 3-5 г рослинного матеріалу після охолодження в ексикаторі змочують кількома краплями дистильованої води і розчиняють в 5 мл 25% соляної кислоти. Одержаний розчин через лійку кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки і добре перемішують. Після відстоювання відбирають з колби піпеткою 10 мл розчину і переносять у мірну колбу на 100 мл. Додають одну краплю фенолфталеїну і нейтралізують розчином аміаку 1% до слабо рожевого кольору. Доводять дистильованою водою до мітки і старанно перемішують. Цей розчин стане вихідним для визначення вмісту фосфору в рослинному матеріалі.

За методом Левицького із колби відбирають 1-10 мл досліджуваного розчину і переносять у мірну колбу на 100 мл, додають 75-85 мл хлориду олова (II), доводять водою до мітки і перемішують. Фотометрують розчин у кюветах на 20 мм червоним світловим фільтром в інтервалі від 5 до 15

хвилин після додавання хлористого олова. Одночасно готують стандартні розчини фосфатів (0,1 мл P_2O_5 на 1 мл води), різні аліквоти яких наливають у колби на 100 мл:

№ колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм стандартного розчину, мл	1	2	4	6	8	10	12	14	16
Вміст P_2O_5 , мг/ 100 мл	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	0,14	0,16
Покази ФЕК	0,1	0,155	0,21	0,27	0,325	0,38	0,44	0,50	0,555

Визначають вміст P_2O_5 ($100 \cdot 0,01/20=0,05$ мг, що відповідає 0,05 % оксиду) і будують графік залежності «оптична густина (покази ФЕК) – вміст P_2O_5 , %». Знаходять за калібрувальним графіком вміст P_2O_5 в досліджуваному матеріалі, перераховують на вміст сухої речовини, використовуючи коефіцієнти гігроскопічності рослинної маси, яка була взята для аналізу.

Одними із поширених антропогенних забруднювачів ґрунтів є фосфати. Їх гранично допустима кількість 200 мг P_2O_5 на 1 кг. Наважку 2 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту вносять у колбу на 100 мл, змочують 3 мл води, додають 10 мл концентрованої сірчаної кислоти і залишають на 60 хв. Додають 5-6 краплин 30% хлорної кислоти, вставляють у горло колби лійку і нагрівають на електроплитці 5-7 хв. Для розкладу органічних сполук. Якщо за цей час розчин не знебарвлюється, то додають ще 1-2 краплини хлорної кислоти і знову нагрівають. Після знебарвлення розчину його нагрівають ще протягом 15-20 хв. Додають 30-40 мл дистильованої води і фільтрують через подвійний паперовий фільтр у мірну колбу на 250 мл. Осад на фільтрі тричі промивають розведеною соляною кислотою (1-2 краплини концентрованої кислоти на 1л води), додають до фільтрату 5-10 мл концентрованої соляної кислоти і доводять об'єм до риски дистильованою водою. В аліквоті цього розчину визначають вміст фосфат-іонів фотометричним методом у вигляді фосфомолібденової сині. Вміст фосфатів визначають за формулою:

$$P_2O_5 = \%P_2O_5 \cdot 10000.$$

Питання для самоконтролю

1. Розкрийте фізіологічну роль фосфору.
2. У якому вигляді фосфор зустрічається у природі.
3. Які методи визначення фосфору у об'єктах довкілля вам відомі?

Домашнє завдання

1. Фосфорити містять у середньому 25% P_2O_5 . Якій кількості (в процентах) фосфату кальцію це відповідає?
2. Збагачений апатит містить у середньому 40% P_2O_5 . Скільки потрібно такого апатиту, щоб добути 98 кг ортофосфорної кислоти?
3. Найпоширеніший у природі фторапатит містить 42,23% P_2O_5 , 50,03% CaO і 7,74 % CaF_2 . Подайте склад цього мінералу у вигляді формул двох солей.
4. Скільки кг фосфору є в 50 кг кісток, до складу яких входить 58% фосфату кальцію?
5. Найчастіше у фосфоритах бувають такі домішки: карбонат кальцію, фторид кальцію, окис заліза, окис алюмінію. Складіть рівняння всіх реакцій, які відбуваються при обробці таких фосфоритів сірчаною кислотою.

Завдання для самостійної роботи

1. Апатитованість лужних порід Українського щита.
2. Геохімія фосфору в магматичних і гідротермальних процесах.
3. Розповсюдження фосфору в кристалічних породах західної частини Українського щита.
4. Закономірності розповсюдження фосфору в неоген-четвертинних ефузіях.

Індивідуальне завдання

1. Кожному студенту видається номер варіанту, якому відповідає свій набір елементів:
 - 1) Si, Ca, Na, Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Be, Ta, Nb, U;
 - 2) Si, Al, Fe, K, Cu, Pb, Zn, Cr, Co, La, Ce, Th;
 - 3) Si, Ca, Mg, Al, Ti, V, Li, Be, Sr, Mn, Co, Pt;
 - 4) K, Na, Ca, Mg, P, C, V, Zn, W, Mo, Sr, Ni;
 - 5) Fe, Si, Al, K, U, Th, Cr, Ni, Co, Au, W, Li;
 - 6) Mg, Ca, Na, Al, La, Y, Sc, Cu, Zn, Pb, Sn, W;
 - 7) Si, Al, K, Fe, Li, Be, Mn, Zr, Sm, Nd, U, Cr;

- 8) Al, Mg, Ca, Na, Cr, Ni, Co, Pd, V, Ti, Ga, Be;
- 9) Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, W, Mo, Zn, Pb, Sn, Ta;
- 10) O, Si, Mg, K, Sb, As, Ni, Co, Be, Li, Au, Ag;
- 11) Fe, Mg, K, Al, Cr, Ni, V, Mn, C, Sr, W, Sn;
- 12) Si, Al, Na, Mg, U, Zr, Hf, La, Ce, S, Cu, Ni.

Використовуючи довідкові табличні дані по середньому вмісту ХЕ в земній корі і головних різновидах магматичних порід, складають таблицю середнього вмісту заданого варіантом роботи набору елементів в різних магматичних породах:

Магматичні гірські породи	Середній вміст хімічних елементів, %				
	Si	Mg	Li	Sb	...
Ультраосновні					
Основні (базальти континентів)					
Основні (базальти океанів)					
Середні					
Кислі					
Лужні (сієніти)					
Кларк земної кори					

2. Побудувати графіки, які демонструють середні значення кларків концентрації елементів в різних магматичних породах. По горизонтальній вісі через рівні інтервали відкласти категорії – типи порід в такій послідовності, яка зазначена в таблиці. По вертикалі відкласти числові значення середніх значень кларків концентрацій елементів. Будують 2 комплексних графіка: на одному суміщають графіки макроелементів (головних породотвірних елементів із заданого варіантом набору), на іншому – графіки мікроелементів. Якщо на графіку значення КК елементів виходять за межі інтервалу 0,1-10, для вертикальної вісі потрібно використати логарифмічний масштаб.

3. Побудувати графік відношення середнього вмісту елементів в континентальних і океанічних базальтах. По горизонтальній вісі через рівні інтервали відкласти символи елементів в такій послідовності, яка зазначена в таблиці. По вертикалі відкласти відношення середнього вмісту елементів в континентальних (чисельник) і океанічних (знаменник) базальтах.

4. Проаналізувати отримані таблиці і графіки. Зробити висновки про типоморфні і дефіцитні елементи магматичних порід. Результати представити у вигляді таблиці:

Різновид магматичних порід	Найбільш характерні (відносно накопичуються) елементи	Нехарактерні (найбільш дефіцитні) елементи
Ультраосновні	Mg, Ni ...	Si
Основні		
Середні		
Кислі		Mg...
Лужні		Mg...

В таблиці елемент потрібно вказувати тільки для тих порід, в яких КК досягає екстремального значення. Наприклад, середній вміст магнію зменшується в такій послідовності: ультраосновні породи (27,3%), основні породи (базальти океанів 4,57%, континентів 4,08%), середні породи (1,96%), кислі породи (0,66%), лужні породи (0,58%). Тому магній найбільш характерний елемент ультраосновних магматичних порід (порівняно з іншими магматичними породами різко підвищений вміст) і найменше характерний елемент кислих і лужних магматичних порід (найнижчі значення).

5. При заповненні таблиці:

Порівняння континентальних і океанічних базальтів	Відносно накопичені елементи
Континентальні базальти	
Океанічні базальти	Mg...

оперують розрахованим відношенням КК або середнього вмісту елементів в континентальних (чисельник) і океанічних (знаменник) базальтах. Наприклад, у магнезії відношення відповідного вмісту дорівнює $4,08\% / 4,57\% = 0,89$, тому він потрапляє в нижній рядок як елемент, що відносно накопичується в океанічних базальтах. Якщо відношення більше одиниці, елемент більше розповсюджений в континентальних базальтах. Якщо відношення рівне одиниці, елемент не проявляє диференціації між двома головними типами базальтів і в таблиці не вказується.

6. Аналогічно пункту 1 – 5 виконують завдання для осадових порід: глин і глинистих сланців, піщаників, карбонатних порід. Так як тут порівнюються три головні різновиди осадових порід, кожний елемент вказують тільки для тієї породи, в якій КК або вміст досягає екстремального значення. Наприклад, середній вміст магнезії: в глинах і глинистих сланцях – 1,54%, в піщаниках-0,73%, в карбонатних породах-4,6% (кларк земної кори 2,26%); КК відповідно дорівнюють 0,68, 0,32 і 2,04). Тому магнезії найбільш характерний елемент карбонатних осадових порід і не характерний для піщаників.

ТЕМА 6. ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ

До групи десяти біметалів входять такі елементи, як кальцій, магнезії, натрій, калій, залізо, манган, мідь, цинк, кобальт та молибден. Серед них перші чотири є катіонами сольового складу (головні іони), один біогенний елемент – залізо і п'ять мікроелементів.

Теоретична частина

До мікроелементів належать елементи, вміст яких у живих організмах $\leq 10^{-2}\%$. Однак цей поділ умовний, ряд елементів поглинається ними в менших кількостях, хоча деякі організми нагромаджують їх більше, ніж $10^{-2}\%$. Тому тепер у поняття «мікроелемент» вкладають не тільки його кількісний вміст в організмах, а і роль у перебігу біохімічних процесів.

Один мікроелемент виконує, як правило, декілька функцій (наприклад, поліфункціональний мікроелемент – цинк). Разом з тим одну фізіологічну функцію можуть виконувати різні елементи, отже вони до певної міри можуть замінювати один одного. Сумісне знаходження різних мікроелементів у живих організмах може підсилювати (синергізм) або послаблювати (антагонізм) дію одного з них. Самі організми вимогливі до: певної концентрації мікроелемента в навколишньому середовищі; форм сполук; співвідношення між поглинутими мікроелементами. Невиконання цих вимог призводить до порушення різних біохімічних процесів, навіть до ендемічних захворювань.

Між клітинними структурами метали розподіляються за Е.А.Бойченко так:

Клітинні структури	Метали
Рибосоми	Mg, Ca, Mn
Ядра	Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu, Mo
Хлоропласти	Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Mo
Мітохондрії	Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu
Вакуольний сік	Ca, Mg, K, Na
Стінки клітин	Si, Ca, Mg, Al

Метали виконують функції каталізаторів біохімічних реакцій, відіграють роль у підтримці тургору і проникності цитоплазми, є центрами електричних і радіоактивних процесів у клітині. Кількість металів, які надходять у рослину, неоднакова і залежить від виду рослин:

Рослини	Fe	Mn	Cu	Zn	Mo	Co
Озима пшениця (зерно)	4,0	3,4	0,72	1,82	1,035	7,9
Яра пшениця (зерно)	5,8	4,9	0,75	2,21	0,035	8,1
Картопля (бульби)	7,7	0,73	0,73	1,01	0,052	8,8

Середній вміст молибдену у рослинах $10^{-4}\%$. Це менше ніж інших мікроелементів. Клари молибдену в літосфері $1,1 \cdot 10^{-4}\%$. Підвищений вміст виявлений в кислих вивержених породах і осадових, багатих органічною речовиною (вугілля, глини, сланці). В ультраосновних породах молибдену мало. В магматичних процесах геохімія молибдену визначається розмірами Мо (IV), тому характерний зв'язок молибдену з вольфрамом, оловом, ураном. Вони концентруються в ільменіті, магнетиті.

Основними валентностями елементу є (IV) і (VI). Похідні молибденової кислоти добре розчинні в лужному середовищі. У кислому середовищі міграційна властивість металу різко

знижується по причині поганої розчинності сполук. Осаджується молібден із розчинів сірководневої кислоти, утворюючи основний промисловий мінерал молібденіт MoS_2 . В кисневих водах біосфери міститься 10^{-6} - 10^{-7} г/л молібдену, що відповідає коефіцієнту водної міграції 5. Його вміст ($2 \cdot 10^{-4} \%$) у більшості типів ґрунтів сталий, він рівномірно розподіляється по профілю ґрунту. В гумідних ландшафтах з слабо кислими водами молібден малорухливий, так як адсорбується гідроксидами заліза і алюмінію, фіксується фосфатами і колоїдами. Води таких ландшафтів містять не більше $2 \cdot 10^{-6}$ г/л молібдену. В лужних водах степів і пустель молібден більш рухливий. Тут за рахунок випаровування концентрація молібдену у воді 10^{-5} г/л, в солоних водах – 10^{-3} г/л. В гумідних ландшафтах з кислими ґрунтами відчувається дефіцит молібдену. У річкових водах молібдену мало 10^{-8} г/л. У морській воді 10^{-6} г/л, але накопичується у мулах з сірководневим зараженням. У ноосфері молібден почали широко використовувати в ХХ столітті (технофільність висока $6 \cdot 10^8$).

КПБ дорівнює 1. В біосфері молібден енергійно мігрує і концентрується. Геохімія його тут пов'язана з живою речовиною і продуктами її розпаду. Це важливий біоелемент, середній вміст його в організмах $2 \cdot 10^{-5} \%$. Це компонент багатьох ферментів. Він приймає участь у вуглеводневому, азотному і фосфорному обмінах, синтезі вітамінів і хлорофілу, підсилює інтенсивність фотосинтезу. Зазвичай молібден нагромаджується в листі, деколи – в стеблах рослин; найбільше в бобових. Нестача молібдену може призвести до зменшення здатності утворювати суцвіття, до формування ниткоподібного листя, до зникнення хлорофілу в рослинах, до в'янення верхніх листочків у капусти, до скручування листя у картоплі і томатів.

В організмі тварин і людини молібден підвищує активність ферментативних реакцій. Він входить до складу ферментів альдегідоксидази і ксантиноксидази, що приймають участь у перетворенні пуринових основ до сечової кислоти. У районах, де молібдену багато у ґрунті, спостерігається токсикоз людини і тварин. Серед населення цих районів поширена ендемічна подагра.

Середній вміст марганцю у рослинах $10^{-1} \%$, його кларк – $10^{-1} \%$, КБП – 0,1-1000. У клітинах рослин найбільша його кількість міститься в цитоплазмі. Він входить до складу багатьох ферментів, хлорофілу, активізує їх утворення. Елемент бере участь у процесах фотосинтезу, дихання, в нітрогенному, фуксиновому та нуклеїновому обмінах. Він має високий окисно-відновний потенціал, тому відіграє специфічну роль у підтриманні в клітинах рослин необхідних окисно-відновних умов. Активність марганцю визначається в організмах його співвідношенням з іншими елементами, особливо з залізом. При надлишку марганцю двовалентне залізо переходить у тривалентне, яке накопичується у вигляді орґанофосфорного феруму і рослина починає відчувати нестачу останнього.

Марганець бере участь у процесах ґрунтоутворення: синтезі гумусу, глиноутворенні, оглеєнні; утворенні ілювіальних горизонтів, гідрогенній акумуляції конкрецій. У цих процесах марганець поглинається, а при опідзолені та осолодінні – виноситься з ґрунту. У кислих ґрунтах утворюються розчинні фосфати марганцю, у нейтральних та слабо лужних – важкорозчинні. Оксид марганцю (IV) у ґрунтах має негативний заряд, тому поглинає катіони, внаслідок чого осаджується у вигляді гелю разом з залізом і алюмінієм. Ґрунтові горизонти, збагачені ферумом, особливо ілювіальні, містять підвищену кількість марганцю. Однак рослинам найбільш доступний марганець, що знаходиться в перегнійних горизонтах, де він зустрічається у вигляді двовалентного марганцю. Концентраторами металу є ті рослини, які багаті на таніди й алкалоїди. Недостача елемента стримує ріст і розвиток рослин. Винесення мангану урожаєм залежить від особливостей рослин і становить 0,35-4,5 кг/га. Вміст цього елемента в рослинах досягає 400 мг на 1 кг сухої речовини, тобто його значно більше, ніж інших мікроелементів. При нестачі у ґрунті мангану з'являється сіра плямистість листків у злакових культур та хлороз у кукурудзи, цукрових буряків, зернобобових рослин, тютюну, хмелю і бавовнику. У цукрових буряків загальний безмарганцевий хлороз супроводжується почорнінням і підгоранням країв листової пластинки. У тварин, яким згодовують збіднені на манган корми, зокрема в поросят, виникає кульгавість, внаслідок чого вони катастрофічно зменшують продуктивність. У курчат деформуються кінцівки і крила, в теличок і корів проявляється яловість. Усі ці захворювання можна вилікувати, вводячи до кормових раціонів незначну кількість марганцевих сполук.

Потреба організму дорослої людини в марганці становить 0,1 мг на 1 кг ваги тіла, а в дітей 0,2-0,3 мг. Марганець впливає на діяльність залоз внутрішньої секреції: при його нестачі пригнічуються функції гормонів гіпофізу, що зумовлюють нормальне функціонування молочних залоз. Марганець впливає на процеси окиснення, підвищує моторну функцію та сприяє довголіттю організму. Цей елемент покращує процеси кровотворення, поліпшує вуглеводневий і жировий обмін – викликає зменшення рівня цукру у крові, запобігає діабету і відкладанню жирів в організмі. Марганець сприяє виведенню з організму нітрогену, беручи участь у білковому обміні речовин. Він активізує такі ферменти, як каталазу, аргіназу, амілазу крові, карбоксилазу, фосфоестеразу, дипентазу.

Надмірна кількість сполук марганцю отруйна для живих організмів. При хронічному отруєнні ним людей уражується центральна нервова система, виникає «марганцева пневмонія». Тварини хворіють на рахіт і кульгавість, з якими успішно можна боротися з допомогою вітаміну С. Водночас, марганець є ефективним засобом для лікування набрякання, нервових захворювань, бруцельозу, підвищення стійкості організму проти інфекційних хвороб.

Міді у рослинах майже на порядок більше ніж у літосфері (10^{-2} %). Це елемент слабого нагромадження та середнього захоплення. Кларк $4,7 \cdot 10^{-3}$ %, КБП -1,0-0,1. У природі зустрічається одновалентна і двовалентна мідь. Мідь у ґрунтах може бути у водорозчинній формі, обмінній і поглинутій колоїдами.

Мідь бере участь в утворенні 19 ферментів, у процесах дихання, фотосинтезу, засвоєння молекул азоту, біосинтезу хлорофілу. Вона здійснює позитивний вплив на засухостійкість та морозостійкість рослин. При нестачі міді з'являються суховерхість плодівих дерев (екзентема) та «біла чума» з характерним побілінням кінчиків листків, посиленням кушінням злакових рослин, пригніченням формування зернівки, появою порожньо зернистості в колосках.

Мідь входить до складу ферментів поліфенолоксидази, аскорбатоксидази, лактази та активізує синтез вітамінів групи В. Нестача міді пригнічує синтез білків, внаслідок чого на болотних і торфових ґрунтах голодування на цей елемент призводить до різкого зменшення урожаю зерна. Винос міді урожаєм різних культур становить 10-170 г/га, а вміст її у рослинах досягає 12-20 мг/кг сухої речовини. При нестачі міді в кормах у тварин розвивається недокрів'я, спостерігається розлад шлунка, молоді тварини хворіють на рахіт. В організмі тварин і людини мідь найбільше локалізується в печінці. Мідь сприяє підсиленню ростових процесів, нормалізації функцій залоз внутрішньої секреції, зменшенню цукру в крові людей, хворих на діабет.

Вміст кобальту в золі рослин $4 \cdot 10^{-4}$ %, в сухій речовині -0,05-11,6 мкг/кг. У ґрунтах кобальту від 0,4-4,0 мг/кг, в тому числі у формах, що засвоюються рослинами 0,12-3,0 мг/кг. Кларк кобальту складає $1 \cdot 10^{-3}$ %, а його КБП =0,1. Це типовий розсіяний елемент. Він бере участь в утворенні металоферментів, проявляє велику активність у біохімічних процесах. Він задіяний в утворенні у тваринних організмах вітаміну B₁₂ та входить до його складу. Цей метал підтримує нормальний обмін речовин, запобігаючи атеросклерозу. Кобальт підвищує активність ферментів дипентидаз, аргінази і фосфатаз, сприяючи процесам кровотворення. У рослин кобальт переважно нагромаджується в генеративних органах, він сприяє проростанню пилку. Підвищений вміст кобальту викликає у рослин безпелюсткову анемонію. Систематична нестача кобальту у людини і тварини призведе до акальтозу – сухотка або «лизуха» (руйнування волоссяного покриву) і до порушення функцій печінки (анемія).

Середній вміст цинку у рослинах $1 \cdot 10^{-2}$ % (у золі). У висушеній рослині вміст цинку від 15 до 70 мг на 1 кг, а в організмах тварин – від 30 до 90 мг на 1 кг маси, в крові – 9 мг/л. У ґрунтах вміст цинку не перевищує 65 мг/кг, а в засвоюваних формах -0,03-20,0 мг/кг ґрунту. Кларк цинку складає $8,3 \cdot 10^{-3}$ %, КБП -10. Цинку багато в зернах злаків, бобових культурах, грибах, висівках. У культурних рослинах цинку менше ніж у інших. Багато його в хвойних, лишайниках та отруйних грибах. Цинкова нестача в різних рослин проявляється неоднаково: у цитрових-плямистість листя, у плодівих культурах – дрібнолистість та розеточність, у цитрусових – плямистість листя, у кукурудзи – хлороз, у томатів – скручування листя та черешків. Цинк позитивно впливає на жаростійкість рослин і формування зернівки пшениці в умовах суховіїв, де він сприяє нагромадженню в квітках органічних кислот як захисних речовин.

Цинк входить до складу багатьох ферментів, гормонів, еритроцитів. Він сприяє видаленню з організму вуглекислого газу, впливає на розвиток та функцію статевих залоз і підшлункової залози. Цинк впливає на чіткість зору людини. Вміст цинку в організмі тварин становить 0,003 %. Організм дорослої людини потребує 12-16 мг цинку на добу, а дітей – 4-6 мг.

Практична частина

Визначення мікроелементів у ґрунтах і донних відкладах. В ґрунтах та донних відкладах найчастіше визначають загальний вміст та рухомі форми мікроелементів. Для цього пробу ґрунту або донних відкладів розкладають дією суміші концентрованих азотної, соляної і сірчаної кислот та пероксиду водню при нагріванні. Для розкладання 1 г проби потрібно 1,2 мл сірчаної кислоти, 2 мл азотної кислоти, 2 мл соляної кислоти та 1,5 мл пергідролю (30% H₂O₂). Надлишок кислот випарюють до виділення густих парів сульфур (VI) оксиду, залишок розчиняють у дистильованій воді, переносять у мірну колбу на 100 або 200 мл і доводять об'єм до риски. З цього розчину відбирають аліквоти для визначення вмісту мікроелементів. До 20 г проби додають 200 мл ацетатно-амонійного буферного розчину з рН 4,8 (до 108 мл 98% оцтової кислоти додають 500-600 мл дистильованої води. Потім 75 мл 25% розчину аміаку, перемішують і доводять об'єм водою до 1 л), збовтують 1 год. і фільтрують витяжку через фільтр «біла стрічка». Фільтрат випарюють у фарфоровій чашці на водяній

бані до 5-10 мл, додають 5 мл концентрованої азотної кислоти і 2 мл 30% розчину пероксиду водню і випарюють до вологих солей. Знову додають такі ж кількості азотної кислоти і пероксиду водню і випарюють досуха. При цьому органічні сполуки, які заважають визначенню мікроелементів, розкладаються. Сухий залишок розчиняють у 5% розчині азотної або сірчаної кислоти при нагріванні, фільтрують у мірну колбу на 100 мл і доводять об'єм дистильованою водою до мітки. В аліквотних частинах цього розчину визначають мікроелемент.

Вміст мікроелементів у мг/кг ґрунту або донних відкладах визначають за формулою:

$$X = 1000av/gv_1,$$

де а – кількість мікроелемента, знайдена фотометричним методом, мг;

v- загальний об'єм витяжки, мл;

g-маса наважки сухої проби, мг;

v₁ – об'єм аліквоти, мл.

Загальний вміст мангану в природних водах визначають фотометричним методом, окислюючи іони мангану (II) до MnO₂ персульфатом. Розчинені і нерозчинені форми мангану визначають у не фільтрувальній та фільтрувальній пробах води відповідно. Роздільне визначення не закомплексованих та зв'язаних у комплексні сполуки іонів мангану можна провести хемілюмінесцентним методом. Якщо воду не аналізують одразу після відбору проби, то її консервують додаванням 5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л води. Результати аналізу виражають у мг Mn /л.

Фотометричне визначення марганцю після окиснення персульфатом. Метод ґрунтується на окисненні іонів мангану (II) до MnO₂ персульфатом амонію у кислому середовищі в присутності каталізатора – іонів срібла:



Чутливість методу становить 50 мкг Mn /л. Оптичну густину розчинів вимірюють при 540 нм. Визначенню заважають хлорид-іони, велика кількість органічних сполук та іони заліза (III) при концентрації понад 5 мг/л. Іони міді, нікелю та дихромату заважають тільки при великих концентраціях, що не характерно для природних вод. Впливу хлоридів при їх вмісті до 50 мг позбуваються випарюванням проби води з азотною кислотою. Якщо концентрація хлорид-іонів вища за наведену і, крім того, у воді є велика кількість органічних сполук (ХСК понад 16 мг/л), то їх видаляють випаровуванням проби з сумішшю сірчаної та азотної кислот: до 100 мл проби додають 5 мл сірчаної кислоти (1:1) і випарюють. Сухий залишок змочують невеликою кількістю двічі перегнаної дистильованої води, приливають 5 мл концентрованої азотної кислоти і знову випарюють досуха. До сухого залишку приливають 5 мл концентрованої азотної кислоти, 10 мл гарячої двічі перегнаної дистильованої води і фільтрують розчин через паперовий фільтр «синя стрічка». Вплив іонів заліза (III) при концентрації понад 5 мг/л усувають додаванням 1 мл концентрованої фосфорної кислоти до проби води перед окисненням персульфатом. Цим запобігають також випадінню в осад діоксиду мангану.

У фарфорову чашку переносять 100 мл або інший об'єм проби природної води, залежно від очікуваного вмісту мангану, приливають 2 мл розчину азотної кислоти (1:1), випарюють на водяній бані досуха, знову додають 2 мл азотної кислоти і знову випарюють. Цю операцію повторюють тричі. Залишок розчиняють у 10 мл гарячої двічі перегнаної дистильованої води, яку злегка підкислюють азотною кислотою, і фільтрують у конічну колбу на 100 мл через фільтр «синя стрічка». Фільтр з осадом промивають до кипіння, додають 0,1 г персульфату амонію і кип'ятять протягом 10 хв. для руйнування органічних сполук. Потім приливають 2-3 краплі 1% розчину нітрату срібла, ще невелику кількість персульфату амонію і кілька хвилин кип'ятять. При цьому з'являється рожеве забарвлення розчину, зумовлене утворенням іонів MnO₄⁻. Розчин у колбі охолоджують і переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до риски бідистилятом і вимірюють оптичну густину при 540 нм у кюветі з товщиною шару 5 см відносно бідистиляту.

Концентрацію мангану в мг/л знаходять за градувальник графіком. Для його побудови у мірні колби на 100 мл приливають 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мл стандартного розчину перманганату калію з концентрацією 0,01 мг Mn /л, доводять об'єм водою до риски і перемішують. Вміст мангану в цих розчинах відповідно дорівнює 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мг.

Концентрацію мангану обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a/v,$$

де v – об'єм проби води;

a-кількість мангану, знайдена за градувальник графіком, мг.

Для визначення міді в природних водах найчастіше застосовують екстракційно-фотометричний метод з діетилдитіокарбаміном свинцю та полярографічний і хемілюмінесцентний методи. Проби води, які містять ціаніди, консервувати не треба. В інших випадках воду консервують додаванням 5

мл концентрованої азотної кислоти на 1 л, що заважає адсорбції міді на стінках посуду, в якому зберігається проба. Консервація проби особливо необхідна, якщо вміст міді становить 1 мг/л і менше. При роздільному визначенні розчиненої і нерозчиненої міді перед консервуванням воду фільтрують і визначають мідь у не фільтрованій і відфільтрованій пробах відповідно. Визначення вільних і закомплексаних іонів міді можна провести хемілюмінесцентним методом.

Полярографічне визначення міді. Відновлення іонів міді (II) на ртутному краплинному електроді в аміачному середовищі характеризується двома полярографічними хвилями. Перша хвиля відповідає відновленню іонів міді (II) до міді (I); потенціал півхвилі на фоні розчинів 1 моль/л NH_4OH і 1 моль/л NH_4Cl дорівнює -0,25 В по відношенню до насиченого каломельного електрода. Друга полярографічна хвиля відповідає відновленню іонів міді (I) до металу з потенціалом - 0,54 В по відношенню до такого самого електрода. Для аналітичних визначень використовують другу полярографічну хвилю.

Визначенню міді заважає розчинений у воді кисень і його видалення з розчину передбачається в методиці аналізу. Великі концентрації хроматів, кобальту (II) та талію (III) також заважають, оскільки вони утворюють полярографічну хвилю в межах потенціалів відновлення іонів міді (I). У присутності ціанідів мідь утворює стійкі комплекси, які полярографічно неактивні. Тому ціаніди попередньо розкладають випарюванням розчинів з концентрованою сірчаною та азотною кислотами. Якщо у пробі води міститься велика кількість іонів заліза, алюмінію, мангану, вісмуту та інших елементів, які утворюють в аміачному середовищі осаді гідроксидів, тоді мідь співосаджується. В цьому випадку застосовують метод стандартних добавок. Для аналізу відбирають два однакові об'єми проби і до однієї з них додають стандартний розчин міді. Обидва розчини обробляють відповідно до методики визначення. Концентрацію міді в цьому випадку обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000 h_x a_{\text{ст}} / (h_{x+\text{ст}} - h_x) v,$$

де h_x – висота полярографічної хвилі розчину без стандартної добавки, мм;

$h_{x+\text{ст}}$ – висота полярографічної хвилі розчину з добавкою, мм;

$a_{\text{ст}}$ – кількість міді, яку додали до проби з стандартним розчином, мг;

v – об'єм проби води, мл.

Проби води, які містять велику кількість органічних речовин, мінералізують. Для цього до певного об'єму проби приливають 1-2 мл концентрованої сірчаної кислоти, 3-5 мл концентрованої азотної кислоти і випарюють до появи білих парів сірчаної кислоти. Якщо розчин після такої обробки буде каламутним і забарвленим, то додають ще 5 мл концентрованої азотної кислоти і знову випарюють. Випарювання повторюють до тих пір, поки не одержать прозорий і безбарвний розчин. Після цього розчин випарюють досуха, змочують залишок 1 мл концентрованої соляної кислоти і знову випарюють досуха. Одержаний залишок розчиняють у дистильованій воді і фільтрують розчин крізь скляний фільтр. Чутливість визначення становить 0,05 мг Cu /л. Полярографічну криву міді записують в інтервалі потенціалів від 0,2 до 0,8 В, вимірюючи висоту хвилі з потенціалом півхвилі 0,54 В. Вміст міді у пробі знаходять за градувальним графіком.

Інверсійно-вольтамперичне визначення цинку. Інверсійна вольтамперометрія є різновидністю полярографічного методу. Вона полягає у виділенні елементів на катоді з ртутної краплини чи на тонкому шарі ртуті на графітовому чи іншому електроді електролізом при потенціалі, який відповідає граничному струму. Після нагромадження металів на ртутному катоді проводять їх анодне розчинення при перемінному потенціалі. При цьому на вольтамперній кривій виникають мінімуми, потенціал яких залежить від природи іонів, а глибина – від їх концентрації. Чутливість методу становить $1,5 \cdot 10^{-3}$ мг Zn /л.

Визначенню цинку заважають іони міді та нікелю за їхньої концентрації понад 0,4 та 0,8 мг/л відповідно. Впливу іонів заліза (III) позбуваються введенням лимонної кислоти. Більшість органічних речовин, які присутні в природних та стічних водах, заважають визначенню. Тому їх потрібно розкласти, наприклад, фотохімічним окисненням. Якщо органічні речовини заздалегідь не розкласти, то інверсійною вольтамперометрією визначають іони цинку, які не пов'язані в комплексні сполуки з органічними речовинами природних та стічних вод.

Для аналізу використовують полярограф із самописцем і двоелектродну електролітичну комірку (індикаторний електрод – срібний з ртутною плівкою, електрод порівняння – насичений каломельний) з магнітною мішалкою. Срібний дротик діаметром 0,5 мм занурюють в концентровану азотну кислоту на 1-2 с, а потім витримують протягом 2-3 хв. у розчині 0,1 моль/л азотної кислоти. Дротик промивають бідистильованою водою і занурюють на 30 с у металічну ртуть. Надлишок ртуті знімають фільтрувальним папірцем і витримують електрод у бідистильованій воді протягом 1-2 год. Оброблений у такий спосіб срібний дротик має дзеркально-блискучу поверхню. Електрод можна використати для 25-30 вимірювань, після чого його потрібно знову обробити.

В електролітичну комірку вносять 5-15 мл профільтрованої проби води, додають 1 мл 0,01 моль/л розчину лимонно-кислого натрію, 5 мл 0,2 моль/л розчину нітрату калію, 5 краплин азотної кислоти (1:10) та буферний розчин (розчин 1: 123,7 г H_3BO_3 розчиняють у 200 мл 5 моль/л гідроксиду натрію і доводять об'єм водою до 1 л. Розчин 2: 1 моль/л соляна кислота. Змішують 54 мл розчину 1 з 46 мл розчину 2) до об'єму 25 мл. При перемішуванні розчину на магнітній мішалці проводять електроосадження цинку протягом 5 хв. при потенціалі катода 1,5 В відносно насиченого каломельного електрода. Після закінчення електролізу вимикають мішалку і відстоюють розчин протягом 30 с. Потім проводять анодне розчинення цинку при лінійному зниженні потенціалу з швидкістю 0,4 В/хв.. Піки анодного розчинення цинку відповідають потенціалу напівхвиль, які дорівнюють 1,12 В.

Для побудови градуувального графіка до електролітичної комірки вносять 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 та 2,5 мл стандартних розчинів 1 мкг/мл солі цинку, додають 5 мл бідистильованої води і всі реагенти, як зазначено вище. Загальний об'єм розчинів 25 мл. Потім проводять електроосадження та анодне розчинення, як наведено вище. Будують градуувальний графік в координатах «висота піку (глибина мінімуму) анодного розчинення – кількість металу», враховуючи, що у названих об'ємах стандартних розчинів знаходиться по 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 та 2,5 мкг цинку.

Концентрацію цинку обчислюють за формулою:

$$C_x = a / v,$$

де a – кількість металу, знайдена за градуувальним графіком, мкг;

v – об'єм проби води, мл.

Фотометричне визначення кобальту. В поліетиленові ємкості відбирають проби, фільтрують для видалення зависей і консервують, додаючи 20 мл 6 моль/л соляної кислоти на 1 л води. Метод ґрунтується на взаємодії іонів кобальту (III) з нітрузо-R-сіллю (двонатрієва сіль 3-оксил-4-нітрузонафталін-2,7-дисульфокислоти) з утворенням комплексної сполуки, яка забарвлена у червоний колір. У перебігу реакції іони кобальту (II) окислюються киснем повітря до кобальту (III). Реакцію проводять в оцтовокислому середовищі при рН 5,5. Максимальне світлопоглинання комплексу має місце при 415 нм, однак за цих умов поглинає світло і сам реагент, тому вимірювання оптичної густини проводять при 520 нм. Чутливість методу становить 1 мкг кобальту в 1 л води.

Заважають визначенню кобальту органічні сполуки, а також іони Fe(II), Fe (III), Ni, Cu та інші. Ці елементи також взаємодіють з нітрузо-R-сіллю, утворюючи забарвлені комплексні сполуки. Органічні сполуки розкладають кип'ятінням проби води з концентрованою азотною кислотою і 30% розчином H_2O_2 . Комплекси міді, нікелю і заліза з нітрузо-сіллю руйнують додаванням азотної кислоти і нагріванням розчину. Кінетично інертний комплекс кобальту при цьому не розкладається. Вплив деяких інших іонів металів усувають додаванням цитрату натрію, який зв'язує їх у розчинні комплекси.

0,5-1,0 л досліджуваної води переносять у фарфорову чашку і випарюють об'єм до 50 мл. Потім підкислюють сірчаною кислотою по метиленовому оранжевому, приливають 5 мл концентрованої азотної кислоти, 2 мл 30% розчину пероксиду водню і продовжують випарювати до об'єму 15-20 мл. Вміст чашки переносять у конічну колбу на 125 мл, додають 5 мл концентрованої азотної кислоти і 10 мл концентрованої сірчаної кислоти, вносять декілька скляних кульок (для забезпечення рівномірного кипіння) і випарюють до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Якщо рідина не обезбарвиться, додають ще 10 мл концентрованої сірчаної кислоти і повторюють випарювання. Після охолодження обережно приливають дистильовану воду до 50 мл і фільтрують через скляний фільтр. Промивають колбу і фільтр, фільтрат переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять дистильованою водою до риски.

Відбирають у мірні колби аліквоту, яка містить від 1 до 12 мкг кобальту, і розбавляють дистильованою водою приблизно до 25 мл. Приливають 5 мл 0,1% водного розчину нітрузо-солі, 5 мл 50% розчину ацетату натрію і кип'ятять 1-2 хв., після чого приливають 5 мл азотної кислоти (1:1) і знову кип'ятять протягом 1 хв. Розчин охолоджують, переносять кількісно у мірну колбу на 50 мл, доводять до риски дистильованою водою, перемішують і вимірюють оптичну густину при 520 нм по відношенню до холостого розчину. За градуувальний графіком знаходять вміст кобальту.

Для побудови градуувального графіка у мірні колби на 50 мл вносять 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12 мл стандартного розчину кобальту з концентрацією 1 мкг Co/мл, додають всі реагенти, як описано вище, після розкладу органічних сполук і доводять об'єм дистильованою водою до риски.

Концентрацію кобальту обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a / (v_1 - v),$$

де v – об'єм проби води, мл;

a – кількість кобальту, знайдена за градуувальним графіком, мкг;

v_1 – об'єм аліквоти, яка була взята для аналізу, мл.

Фотометричне визначення молібдену. У природних водах молібден міститься у вигляді сполук, у яких його ступінь окиснення дорівнює +6. Для визначення молібдену застосовують тіоціанат. У розчинах сірчаної або соляної кислоти Мо утворює з тіоціанат-іонами інтенсивно забарвлену в червоний колір комплексну сполуку, в якій співвідношення $\text{Mo}:\text{SCN}^-$ при достатньо високому надлишку тіоціанату дорівнює 1:6. Відновлення Мо (VI) до Мо (V) проводять слабким відновником - тіокарбамідом, аскорбіною кислотою, сульфідом тощо. При низьких концентраціях молібдену в природній воді забарвлений тіоціанатний комплекс екстрагують етилацетатом, ізоаміловим спиртом або діетиловим ефіром і в такий спосіб підвищують чутливість визначення молібдену. В обох варіантах оптичну густину розчину комплексу вимірюють при 470 нм. Чутливість методу становить 10 мкг Мо/л води.

Визначенню молібдену заважає вольфрам, який можна маскувати винною або лимонною кислотами. В екстракційному варіанті заважають великі кількості заліза, які частково переходять в екстракт. Для видалення заліза екстракт промивають розчином тіокарбаміду. В досліджуваний розчин вводять сіль міді у невеликій кількості, яка є каталізатором відновлення Мо (VI) до Мо (V).

У мірну колбу на 25 мл вносять такий об'єм проби води (не більше 10 мл), щоб в ній містилося 10-100 мкг молібдену, приливають розбавлену (1:2) сірчану кислоту до слабко кислої реакції по лакмусу і ще 7 мл, додають 2 мл 2,0% розчину сульфату міді, 5 мл 10% свіжо виготовленого розчину тіокарбаміду і, при наявності вольфраму, 0,5 г винної або лимонної кислоти. Розчин перемішують і залишають стояти протягом 10 хв. Вводять 0,5 мл 50% розчину тіоціанату амонію, розбавляють до риски дистильованою водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину при 470 нм у кюветі з товщиною шару 1 см або 5 см по відношенню до розчину холостого досліду, який проведено з дистильованою водою через всі стадії аналізу. Вміст молібдену знаходять за градувальним графіком. При низькій концентрації молібдену визначення закінчують екстракційно-фотометричним варіантом. Для цього відбирають таку порцію проби води, щоб у ній містилося від 1 до 15 мкг молібдену, переносять її в ділильну лійку, приливають усі вказані вище реагенти, додають 5 мл етилацетату або ізоамілового спирту і збовтують протягом 1 хв. Після розшарування зливають водну фазу, а органічний шар промивають 10 мл промивної рідини (змішують 30 мл сірчаної кислоти (1:1), 25 мл тіокарбаміду і розбавляють водою до 100 мл). Оптичну густину органічної фази вимірюють при 470 нм у кюветі з товщиною шару 1 см по відношенню до чистого неводного розчинника. Вміст молібдену знаходять за градувальним графіком.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 25 мл відбирають 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мл, а для екстракційного методу 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15 мл стандартних розчинів молібдату натрію з концентрацією відповідно 10 мкг Мо/мл і 1 мкг Мо/мл. Далі роблять так, як описано вище, доводячи кінцевий об'єм розчинів до риски.

Концентрацію молібдену обчислюють за формулою:

$$C_x = a / v,$$

де v – об'єм проби води, мл;

a – кількість молібдену, знайдена за градувальним графіком, мкг.

Визначення мікроелементів у рослинах. Наважку рослини 10-25 г переносять у фарфоровий або платиновий тигель і обвуглюють на електроплитці 3 год., потім продовжують озолення у муфельній печі при температурі 500°C протягом 5 год. Залишок охолоджують, змочують концентрованою азотною кислотою і ретельно перемішують скляною паличкою. Дистильованою водою змивають осад з неї. Вміст чашки випарюють досуха на електроплитці, потім на 1 год. переносять у муфельну піч, нагріту до 500° С. Золю змочують після охолодження 5 мл 20% розчину соляної кислоти і випарюють досуха, не допускаючи пропалювання залишку. До золи приливають 5 мл 20% розчину соляної кислоти і 5 мл бідистильованої води, накривають годинниковим склом, кип'ятять 10 хв. і фільтрують в колбу на 100 мл. Доводять розчин до риски, колбу закривають притертою пробкою, збовтують і використовують для аналізу. Цинк, марганець, мідь краще визначати з однієї наважки рослинного зразка, для кобальту і молібдену доцільно відібрати окремі наважки.

Для визначення молібдену у рослинах користуються роданідним методом. Метод заснований на відновленні молібдену хлоридом олова до Мо (V), який утворює в кислому середовищі з роданідом осад помаранчево-червоного забарвлення. Роданід молібдену у водних розчинах малостійкий, тому для аналізу використовують циклогексан, бутилацетат або діетиловий ефір.

5 мл зольного розчину переносять у ділильну лійку на 100 мл. Додають 5 мл соляної кислоти, 1 мл азотнокислого натрію, 5 мл роданіду калію, 5 мл хлориду олова і 7 мл діетилового ефіру або суміш ефіру з толуолом. Вміст ємкості збовтують 2 хв. Водну фазу відокремлюють, а ефірну колориметрують з синім світлофільтром. Для побудови стандартної кривої відбирають 0,1; 2,0; 3,5 і 10,0 мл робочого стандартного розчину.

Для визначення цинку в ділильну лійку наливають 1 мл зольного розчину, додають 19 мл бідистилляту, 2 мл розчину лимоннокислого натрію, 5 мл буферного розчину і перемішують. Потім додають 3 мл тіосульфату натрію і 15 мл розчину дітізону. Збовтують 5 хв, водну фазу відокремлюють, додають 10-15 мл води, сильно струшують, зливають воду. Операцію проводять тричі, додаючи щоразу 20 мл розчину сульфиду натрію. Остання порція фільтрату повинна бути прозорою. Його фотометрують на фотоколориметрі з зеленим світлофільтром (530 нм).

Для визначення кобальту відбирають аліквоту, яка відповідає 10 г рослинного матеріалу, і переносять у ділильну лійку, додають 10 мл 40% розчину цитрату амонію і аміаком доводять реакцію середовища до рН 8. Додають 10 мл 0,05 % розчину дітізону і збовтують 3 хв. Шар органічного розчинника переносять у другу ділильну лійку, яка вміщує 100 мл підкисленої 1-2 краплями води. Екстракцію проводять до появи зеленого забарвлення розчину. Розчин переносять у стакан на 50 мл, додають 5 мл 60% соляної кислоти. Стакан накривають годинниковим склом і випарюють на піщаній бані чотири хлористий вуглець. Знімають годинникове скло і випарюють кислоту досуха. Сухий залишок розчиняють в 1 мл слабкої соляної кислоти, додають 1 мл 40% розчину цитрату амонію і 1 мл 0,2 % розчину нітрито - R- солі. Стакан накривають годинниковим склом, тримають на водяній бані 40 хв. Залишок переносять у мензурку на 15 мл, стакан споліскують водою, яку теж переносять у мензурку, додають до риски воду. Фотометрують при довжині хвилі 525 нм. Оптичну густину можна визначати колориметром ФЕК-М з зеленим світлофільтром і кюветами основою 3 см.

З зольного розчину відбирають аліквоту, яка відповідає 2 г марганцю. Додають 2 мл сірчаної кислоти і випарюють досуха на водяній бані. Додають кілька мілітрів дистильованої води і залишають на 2 год. при кімнатній температурі. Розчин фільтрують через щільний фільтр у мірну колбу на 25 мл. Стакан ретельно обмивають, але так, щоб об'єм фільтрату не був більшим 19 мл. Після додавання 15 крапель азотнокислого срібла, 2 мл фосфорної кислоти і 3 мл розчину персульфату амонію, розчин кип'ятять 10-15 хв до повного руйнування надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Після охолодження розчин колориметрують і за стандартним графіком визначають вміст марганцю.

Аліквотну частину солянокислого розчину (5-10 мл зольного розчину) переносять в ділильну лійку на 100 мл, додають 4 мл розчину лимоннокислого натрію, 1 мл фосфорнокислого натрію, збовтують і нейтралізують аміаком до слабо лужної реакції по фенолфталеїну. В ділильну лійку додають 2 мл 0,1 % розчину диетилдитіокарбонату натрію і 15 мл чотири хлористого вуглецю або толуолу. Вміст лійки збовтують 3 хв, додають 10 мл 1н розчину гідроксиду натрію і знову збовтують 3 хв. Після відстоювання розчин чотири хлористого вуглецю з мідним комплексом зливають в суху колбу з притертою пробкою, а потім колориметрують з синім світлофільтром (довжина хвилі 435-470 нм).

Контрольні питання і завдання

1. Визначити рН формиатного буфера, який містить $1 \cdot 10^{-1}$ моль HCOOH і $1 \cdot 10^{-5}$ моль HCOONa . $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.
2. Які окисники і в якому середовищі переводять Mn^{2+} в MnO_4^- ? Напишіть рівняння реакції.
3. Назвати три реагенти з допомогою яких можна відокремити один від одного іони Mn^{2+} і Zn^{2+} . Написати рівняння реакції і вказати умови, в яких вони протікають.
4. Добуток розчинності α -модифікації CoS $4 \cdot 10^{-21}$. При якому рН досягається повне осадження речовини?
5. Чому сульфід кобальту не розчиняється в розбавленій соляній кислоті, але розчиняється при нагріванні в азотній? Напишіть рівняння реакції.

Домашнє завдання

1. Розрахувати концентрацію іонів Cu^{2+} у розчині після осадження сульфиду міді сірководнем в 0,3 н розчині соляної кислоти, прийнявши $f_{\text{H}^+} = 0,756$.
2. Під час аналізу зразка цинкового пилу з 0,2245 г його при взаємодії з кислотою утворилося 63,8 мл водню (н.у.). Обчисліть процентний вміст цинку й оксиду цинку в зразку цинкового пилу.
3. У складі однієї з поліметалічних руд є 30% цинку і 1,5% міді. Ці метали перебувають у вигляді сполук із сіркою, в яких цинк двовалентний, а мідь одновалентна. Обчисліть процентний вміст кожної із сірчистих сполук у зразку такої руди.
4. У мідній руді міститься 5% міді, яка входить до складу мінералу халькозину Cu_2S . Який вміст у руді порожньої породи? Відповідь 93,8 %.

Завдання для самостійної роботи

1. Техногенні потоки сполук цинку, міді, марганцю і кобальту в біосфері.
2. Міграція цинку, міді, марганцю і кобальту в ґрунтового профілі.
3. Фізіологічна роль мікроелементів.

Індивідуальне завдання

Підготувати конспект по геохімії елементів і комп'ютерну презентацію в форматі PowerPoint з відповідною усною доповіддю тривалістю 20-30 хв., під час якої висвітлити наступні питання:

- загальні відомості про елемент: історія відкриття (акцент зробити на тому, в якій мінеральній (чи не мінеральній) формі вперше відкрили хімічний елемент і з якими властивостями елемента пов'язана складність його виявлення), галузь застосування, основні фізичні характеристики, основні хімічні властивості (особливості електронної будови, можливі валентності, положення в ряду електронегативності, атомні і йонні радіуси; зробити акцент на тих хімічних властивостях, які найчастіше проявляються в природних об'єктах (мінералах, породах, природних водах); вказати найбільш близькі по фізичним і хімічним властивостям елементи, з якими можливі ізоморфні заміщення або подібна поведінка в геохімічних процесах; звернути увагу на хімічну (лужні, лужноземельні) і геохімічну (літофільний, халькофільний, сидерофільний, атмофільний) класифікації;

- розповсюдження хімічного елемента (ХЕ) в: земній корі; магматичних, метаморфічних, осадових породах та інших природних об'єктах (гідросфера, атмосфера, біосфера) (для наглядного представлення цифрових даних, крім таблиць вмісту ХЕ, необхідно побудувати порівняльні графіки або діаграми з використанням програмних пакетів Excel або Statistica, а потім помістити безпосередньо в потрібний слайд презентації PowerPoint стандартним копіюванням через буфер обміну Windows. Для зображення % розповсюдження (наприклад, 60% елементу зосереджено в осадових породах, 20% - в метаморфічних і 10% - в магматичних) рекомендуються кругові діаграми. Можна використовувати потрійні, точкові і інші типи діаграм. Незалежно від їх виду, всі вони повинні мати заголовки, позначення вісі і одиниць виміру та умовні позначення. Бажані одиниці виміру вмісту: породотвірні елементи в гірських породах - % мас.; другорядні і рідкісні елементи в гірських породах - г/т; елементи в природних водах - г/л;), основні мінерали-носії (зазначити назви і хімічні формули мінералів, ізоморфні ряди і схеми ізоморфізму. Якщо кількість мінералів хімічного елемента більше 10, необхідно вказати їх загальну кількість і інформацію про основні типи мінералів (наприклад, сульфідів-40 мінералів, оксидів-20, силікатів-60) і детально схарактеризувати найбільш розповсюджені. Вказати, в яких основних мінералах і в якій кількості присутній елемент у вигляді домішки);

- поведінка в геологічних процесах (рівні концентрації, валентний стан, форми знаходження, особливості перенесення і осадження): магматичному, осадовому, метаморфічному (в т.ч. вивітрювання) (на діаграмах показати ступінь змін вмісту і форм знаходження елемента при переході від однієї геологічної обстановки до іншої);

- форми знаходження, поведінка в повітряному і водному середовищі, участь в біологічних кругообігах (склад мікросуспензій, в розчиненому стані - у вигляді яких простих іонів присутній ХЕ, у складі комплексних іонів – зазначити в яких; звернути увагу на типове відношення вказаних форм знаходження і міграції в природному середовищі; вказати, чи потрібний елемент живим організмам і з чим пов'язана ця потреба, на скільки елемент і його сполуки токсичні);

- основні типи родовищ (розподілити родовища за типом, об'ємом запасів і географічному розташуванню; знати назви великих родовищ і відомих (вітчизняних і світових) та їх місце знаходження).

Варіант для виконання завдання узгоджується з викладачем:

- | | |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Fe, Mn, Cr; | 11) Zr, Hf; |
| 2) Ni, Co; | 12) РЗЕ; |
| 3) Cu, Ag; | 13) U, Th; |
| 4) Zn, Cd; | 14) F, Cl, Br, I; |
| 5) Pb, Hg; | 15) S, Se, Te; |
| 6) Au; | 16) As, Sb; |
| 7) Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir; | 17) Bi, Tl; |
| 8) W, Mo; | 18) Be, Sn; |
| 9) Li, Rb, Cs; | 19) Ti, V; |
| 10) Nb, Ta; | 20) Sr, Ba. |

ТЕМА 7. РЕГІОНАЛЬНА ГЕОХІМІЯ

Теоретична частина

Уран характеризується високою хімічною активністю, легко вступає в реакції з іншими елементами і утворює багато мінералів. Крім власних, в яких уран є головною

складовою частиною, є мінерали, в яких він присутній як домішка. Торій входить до складу 100 мінералів, більшість із яких містять уран. Власне торієвих мінералів не багато (менше 10). Всі відносять до групи стійких в хімічному відношенні акцесорних компонентів кислих і лужних магматичних гірських порід і пегматитів. Але і в цих мінералах, навіть в вигляді невеликої ізоморфної домішки, завжди міститься IV валентний уран, а інколи його так багато, що виділяють проміжні мінерали, якими є урано-торит і урано-торіоніт. Для обох елементів характерна спорідненість з киснем, часто вони містять воду. Характерна повна відсутність солей галоїдних кислот і сульфідів, невідомі самородні уран і торій, а також їх мінерали, до складу яких входили б селен, телур, елементи групи платини, елементи високотемпературних еманцій - олово, бор, вольфрам. В зв'язку з тим, що уран легко підлягає окисненню або відновленню, які змінюють один одного при міграції розчинів в земній корі, в одному і тому ж мінералі часто присутні одночасно IV і VI валентні іони. При радіоактивному розпаді оксидів IV валентного урану звільняється кисень, який миттєво приєднується до атомів, переводячи їх в VI валентний стан. За рахунок автоокислення чисто природного UO_2 не має, в ньому завжди є UO_3 . В уран- і торійвмісних мінералах завдяки ізоморфізму часто присутні в значних кількостях інші радіоактивні або рідкісні елементи: цирконій, ніобій, тантал, гафній, благородні метали.

Радій не утворює самостійних мінералів, але інколи входить, як незначна домішка, (менше 10^{-7} г/г) в не уранові мінерали, обумовлюючи їх підвищену радіоактивність. Такі мінерали отримали власні назви: радіокальцит, радіофлюорит, радіобарит, гокутоліт. Інколи домішка радію міститься в церуситі, піроморфіті, вульфеніті, лімоніті, хризоколі, бірюзі, які утворюються в зоні окислення гідротермальних сульфідних уранових родовищ. Радій накопичується в мінералах, що містять катіони з близьким до нього радіусом, які мають колоїдну і метаколоїдну будову. Відомі збагачені радієм води гідротермального і поверхневого походження. Збагачення радієм твердих мінералів може протікати як при їх утворенні, так і пізніше від впливом радійвмісних вод.

Вилучення радіоактивних мінералів пов'язане з великими труднощами, зумовленими складним змінним хімічним складом і невеликими розмірами кристалів або агрегатів. Інколи діагностика цих мінералів ускладнена метаміктним станом, який виникає під впливом бомбардування α - частинок при радіоактивному розпаді, зміст якого полягає у внутрішній перебудові кристалічних решіток і зниженні хімічної стійкості. Такі мінерали, маючи кристалічну будову, при оптичному і рентгенометричному дослідженні поводять себе як аморфні. Найчастіше метаміктність проявляється у складних оксидах (пірохлорі, бетафіті, давідіті, бранериті) і силікатах (цирконі, ортиті). При цьому утруднюється визначення характеру кристалічних решіток мінералів.

В зв'язку з відміченими вище особливостями точна діагностика численних уранових і урановоторієвих мінералів, крім вивчення їх зовнішніх ознак - кольору, риси, люмінесценції, твердості, щільності - вимагає ще й використання мікроскопічного, хімічного, спектрального, рентгеноструктурного, електромікроскопічного дослідження і електронного мікрозондування.

Кристалохімічні особливості і властивості перерахованих мінералів тісно пов'язані з умовами їх утворення. Мінерали IV валентного урану і торію - ураноторосилікати, титанати, урановмісні цирконосилікати, тантало-ніобати, які формуються в глибинних зонах кори, є складними ізоморфними сполуками, які володіють високою енергією кристалічних решіток, чорним кольором, високою щільністю (до 6 г/см^3), досить високою твердістю (від 5 до 6 і більше). Вони є акцесорними компонентами гранітоїдів, інколи збагачують пегматити і зустрічаються в високотемпературних гідротермальних жилах. Більша частина мінералів хімічно стійка, тому вони можуть накопичуватись в продуктах вивітрювання корінних порід, утворюючи розсипи. Ці мінерали являють собою комплексні руди, із яких вилучають уран, торій, рідкісні землі і деякі рідкісні елементи.

Мінерали VI валентного урану утворюються при поверхневій зміні сполук IV валентного урану в мовах надлишку кисню, води, вуглекислоти. В хімічному відношенні це звичайні водні солі кисневмісних кислот (силікати, карбонати, сульфати, фосфати, ванадати, молібдати) з групою уранілу в якості одного з катіонів, а також гідроксиди урану.

Торій в цих мінералах відсутній, ізоморфне заміщення не характерне. Мінералам цієї групи притаманні яскраві кольори: жовті, жовтогарячі, зелені. Часто спостерігається люмінесценція в ультрафіолетових променях, фізичні властивості (блиск, твердість, спаяність) змінюються, як і форми знаходження. Часто ці мінерали або утворюють псевдоморфози по накопиченню первинних руд, або заповнюють пустоти і тріщини в зоні окислення уранових родовищ. Більшість із них легко розчиняються в природних водах і тому мігрують, утворюючи випоти і наліт на стінках гірських виробок і стійках кріплення.

Мінерали, до складу яких одночасно входять IV I VI валентний уран, формуються в досить широкому діапазоні термобаричних і хімічних умов і володіють змінними властивостями. Сюди відносять головні рудні мінерали – уранініт, настуран, уранові черні, частина гідросилікатів і молібдатів урану; сполуки урану з органічними речовинами типу тухоліту, карбурану. Утворюються ці мінерали в гідротермальних жилах, в осадово-метаморфізованих і екзогенних родовищах, в зоні цементації гідротермальних родовищ в умовах нестачі кисню. Вони не стійкі по відношенню до вивітрювання і тому не зберігаються в розсипах.

Забарвлення мінералів чорне або темно - буре, щільність змінюється від 4 до 9 г/см³. Типовим для них є раковистий злом, смолистий або матовий блиск. Кристалічна форма не завжди добре виражена. Для настурану характерні гроноподібні, брунькоподібні, сфероїдальні виділення без яскраво виражених кристалів. Тому мінерал називають коломорфним, вважаючи, що він відкладається із колоїдних розчинів в вигляді згустків гелю і пізніше розкристалізовується. З характером утворення пов'язують і притаманні настурану тріщинки синерезису. Брунькоподібні форми можуть рости шляхом безпосередньої кристалізації із сильно концентрованих розчинів. Часто настуран виділяється одночасно з карбонатами, кварцом.

Уран володіє ліофільними властивостями, як і супутній йому торій і радій. Базуючись на численних аналізах гірських порід, що складають літосферу, і дослідженнях складу метеоритів, які можна вважати аналогами глибоких зон Землі запропонований наступний ймовірний розподіл радіоактивних елементів в Землі (табл. 1).

Таблиця 1 - Середній вміст радіоактивних елементів і генерація радіогенного тепла в різних шарах земної кори і верхньої мантії

Шар Землі	U		Th		K		g _{зар} , 10 ⁻⁶ Вт/м ³
	x, 10 ⁻⁴ %	g, 10 ⁻⁶ Вт/м ³	x, 10 ⁻⁴ %	g, 10 ⁻⁶ Вт/м ³	X, %	g, 10 ⁻⁶ Вт/м ³	
Осадовий	2,8	0,69	8,9	0,55	1,5	0,15	1,39
Гранітно-метаморфічний	4,2	1,09	16,0	1,13	3,4	0,34	2,57
Зелено-сланцева і епідот-амфіболітова фація	2,0	0,54	8,5	0,54	2,5	0,25	1,34
Діорит-трахіандезитовий	2,1	0,54	7,3	0,52	2,4	0,24	1,31
Базальтовий	0,8	0,22	2,5	0,18	0,6	0,063	0,47
Верхня мантія	0,014	0,004	0,040	0,003	0,060	0,006	0,013

де x- середній вміст елементу, g- генерація радіогенного тепла (об'ємна густина теплового потоку)

Із табл. 1 видно, що основна маса радіоактивних елементів зосереджена в верхніх гранітно-метаморфічних і осадових шарах земної кори, складеними найлегшими, переважно магматичними, осадовими і осадово-метаморфічними породами. Реакції радіоактивного розпаду екзотермічні, і тому, крім того впливу, який здійснюють на породи різні продукти цього розпаду (α , β , γ - промені, газоподібні компоненти), в верхніх оболонках Землі виникає велика кількість радіогенного тепла, яке відіграє надзвичайну роль в геологічному розвитку нашої планети.

Радон (Rn) - елемент № 86 нульової групи Періодичної системи Д.І.Менделєєва. Газ без кольору і смаку, радіоактивний, хімічно майже нейтральний (благородний газ), в 7,5 разів важчий повітря. Відомо 3 природних радіоактивних ізотопи радону, які належать до радіоактивних родин урану, торію, актинію - радон, торон, актинон (^{222}Rn , ^{220}Rn , ^{219}Rn) з періодом піврозпаду 3,8 діб, 55 сек. , 3,9 сек.. Із 1г радію утворюється 1мм³ радону ^{222}Rn за добу (рис.1).

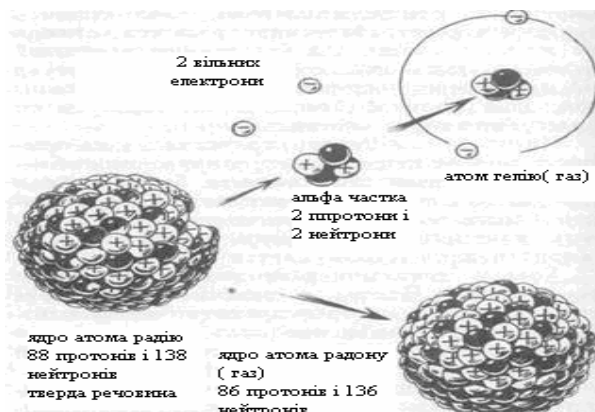


Рис.1.Розпад радію

Фізичні властивості радону

Точка кипіння	-62 °С
Точка плавлення	-71 °С
Густина при н.у.	9,7 кг/м ³
Розчинність у воді при 0 °С, об'ємна	0,5
Розчинність у крові, об'ємна	~0,4
Вміст в атмосфері	~7·10 ⁻¹⁷

Схеми радіоактивного розпаду радону і торону наведені на рис. 2.

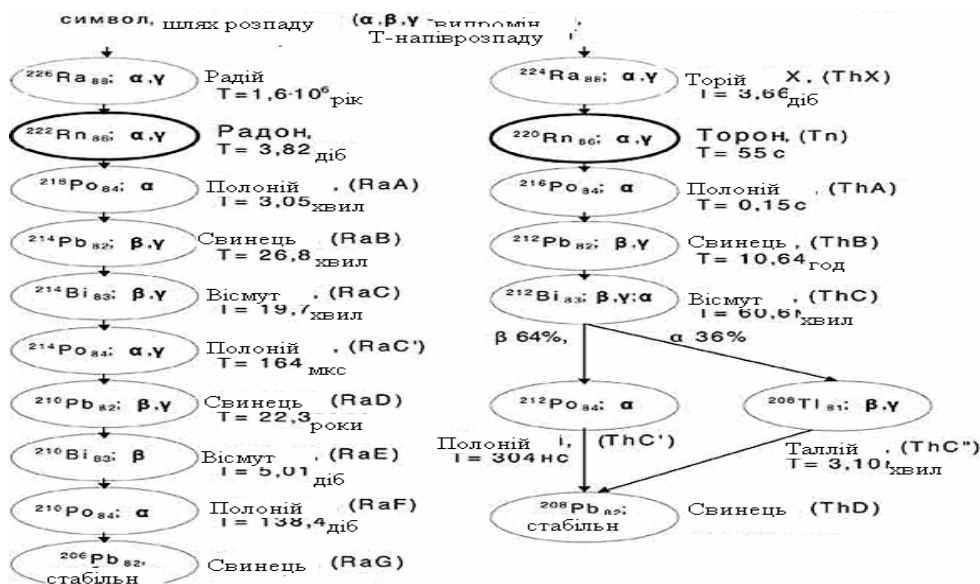


Рис.2. Ізотопи радону і їх дочірніх продуктів в ланцюжках розпаду

Основними джерелами радону є горні породи, які містять уран і радій: боксити і вуглецеві сланці тульського горизонту нижнього карбону, що залягають на глибинах від 0 до 50 метрів з вмістом урану більшим 0,002%; вуглецево-глинисті диктионемові сланці, глауконітові і еолові піски і піщаники пакерорського, цератопігневого і латоринського горизонтів нижнього ордовіка, які залягають на глибинах від 0 до 50 метрів з вмістом урану більшим 0,005%; вуглевмісні гравеліти, піщаники і алевроліти гдовського горизонту венду,

які залягають на глибинах від 0 до 100 метрів з вмістом урану більшим 0,005%; граніти рапаків і верхнього протерозою, що залягають приповерхнево, вміст урану в них більший 0,0035%; калієві, мікроклінові і плагеоміклоклінові граніти протерозойсько- архейського віку з вмістом урану більшим 0,005%; гранітизовані і мігматизовані архейські гнейси, які залягають приповерхнево, в яких урану більше 3,5 г/т.

В результаті радіоактивного розпаду атоми радону потрапляють в кристалічну решітку мінералів. Процес виділення радону із мінералів і порід в пори або тріщини називається еманацією. Не всі атоми радону можуть виділятися в поровий простір, тому для характеристики ступеню вивільнення радону використовують коефіцієнт еманції. Його величина залежить від характеру породи, її структури і ступеню подрібнення. Чим менші зерна породи, тим більше зовнішня міграція радону пов'язана з характером заповнення порового простору породи. В зоні аерації, тобто вище рівня ґрунтових вод, пори і тріщини порід і ґрунту заповнені повітрям. Нижче рівня ґрунтових вод весь вільний простір породи заповнений водою. В першому випадку радон, як звичайний газ, розповсюджується по законам дифузії. В другому - мігрує разом з водою. Дальність міграції радону визначається його періодом піврозпаду. Оскільки цей період не великий, дальність міграції радону теж незначна. Для сухої породи вона більша, але як правило радон мігрує водним середовищем.

Провідниками радону під землею є регіональні розломи, закладені до палеозою і розломи, активізовані в мезозої і кайнозої, за допомогою яких радон піднімається до поверхні землі і частково концентрується в пухких шарах порід землі.

Рівень еманції радію із ґрунту залежить від кількості первинного радону, який утворюється в ґрунті. Магматичні скельні породи містять більше радію, ніж осадові. Кислі породи характеризуються вищим рівнем його вмісту в порівнянні з основними. В той же час відрізняються питомі активності порід, як в регіональному, так і в локальному плані (в межах окремого родовища). Важливим фактором, що визначає еманацію радію із ґрунтових і породних масивів в повітряний простір є період піврозпаду ізотопів радону. Ізотоп радону-219 розпадається так швидко, що його виходом в атмосферу можна знехтувати. В торієвому ряду утворюється радон-220 в таких невеликих кількостях, що для захисту атмосфери достатньо шару ґрунту товщиною в 1см. І лише радон-222, який має великий період піврозпаду, може проходити великі відстані в ґрунті і скельних породах. З глибини ґрунтового масиву в 1м поверхні досягає 50% радону-222.

Для оцінки механізму транспортування і розподілу еманції радію в атмосферному повітрі з достатньою точністю можна слідкувати лише за ізотопом радону-222, а в випадку підвищеного вмісту торію в приповерхневих ґрунтах також і за радоном-220.

Газообмін між ґрунтом і атмосферою визначається низкою факторів: дифузією ґрунтових газів в напрямку зменшення концентрації, конвекційними потоками, які виникають завдяки нагріванню поверхні землі, впливом вітру, зміною атмосферного тиску, а також газовими струменями, направленими до поверхні землі.

Суттєве значення має газопроникність ґрунту, яка залежить від метеорологічних умов, а саме від зволоження і ступеню замерзання ґрунту. Вихід радону в атмосферне повітря залежить від пористості ґрунту. Низька природна вологість ґрунту сприяє вільному виділенню радону, а підвищений вологовміст гальмує його вихід за рахунок розчинення у воді. В теплий період року дифузія радону зростає. При падінні атмосферного тиску частина повітря із ґрунту повертається в атмосферу. З цим вирівнювальним рухом в атмосферу виділяється радон. Взимку, коли ґрунт добре промерз або повністю покритий снігом, прямий вихід радону в атмосферу практично припиняється. При цьому в ґрунті збільшується маса еманції радію. З настанням відлиги затримана маса протягом короткого проміжку часу переходить із ґрунту у повітря.

Концентрація радону в приземному шарі атмосферного повітря залежить від щільності забудови, макро - і мікрорельєфу місцевості і змінюється в часі за рахунок вітрового і конвекційного перемішування повітряних мас. При нормальних погодних умовах і відсутності вітру найвищі концентрації ізотопів радону відмічаються безпосередньо на поверхні ґрунту. За рахунок процесів дифузії і конвекційних потоків вміст радону в

атмосфері з підняттям поступово зменшується. В середньому концентрація радону-220 зменшується вдвічі на висоті біля 2 метрів, а радону-222 – на висоті біля 1км.

Величина есхаляції радону залежить від типу і стану поверхні ґрунту [31]:

Тип еманованих поверхонь	Величина виходу, Бк/м ² ·с
Вторинні уранові мінерали	3,7-11,1
Різні типи гранітів	(1,85-11,1)·10 ⁻²
Сучасні поклади (ґрунти, піски, глини)	9 1,85-11,1)·10 ⁻³
Водні поверхні	Менше 3,7·10 ⁻⁶

Район	Тип ґрунту або породи	Значення есхаляції, Бк/м ² ·с
м. Дніпропетровськ	чорнозем	9,0
м. Запоріжжя	чорнозем	5,0-8,5
Берег Азовського моря	піщаний	1,0
м. Кіровоград	скельні породи відвалів	34,0-94,0
м. Жовті Води	чорнозем	13,0

Рівень природного радону в приземному шарі атмосферного повітря коливається від 2 до 30 Бк/м³ і залежить від геолого - структурних і ландшафтних умов, метеорологічного стану атмосфери, наявності великих ділянок водних об'єктів і рівня антропогенного освоєння території.

В районах видобутку і переробки корисних копалин і будівельних матеріалів в результаті подрібнення і складування на поверхні великих мас еманацийних гірських порід і відходів видобутку і переробки зафіксоване підвищення фонового вмісту радону в атмосферному повітрі безпосередньо в місцях їх розташування і на прилеглих територіях .

Атмосферні опади вимивають радон і його дочірні продукти із повітря, тому після сильного дощу практично не вдається виявити радіонукліди навіть в невеликій кількості .

Радон концентрується в повітрі приміщень при їх добрій герметизації і відсутності вентиляції. Його концентрація залежить від вмісту його в ґрунті і підстилаючих породах, їх еманацийної властивості, кліматичних умов, конструкції будівлі, системи їх вентиляції і кратності повітряного обміну в приміщеннях. Свій внесок в потік радону створює і його вихід із будівельних конструкцій – радон може генеруватися будівельними матеріалами при високому вмісті в них урану і торію. Свій внесок в надходження радону в приміщення зумовлює вихід із водопровідної води і побутового газу.

Радон надходить в підвальні і житлові приміщення переважно через погано ущільнений фундамент. Він проходить через тріщини в кладці і будівельних плитах, через труби, через шахти ліфтів, через вентиляційні отвори каналізації. Через ці перманентні притоки і утворюється високий рівень радону в підвальних приміщеннях. Рівень радону в надпідвальних і приміщеннях верхніх поверхів будинків залежить від різних причин: від повітряного ущільнення між підвалом і першим поверхом; від повітряного обміну житлового приміщення з бідним на радон зовнішнім повітрям; від звичок мешканців. В теплий період року вікна і двері відчиняються, що сприяє зниженню вмісту радону до рівнів, характерних для зовнішнього повітря, а в холодну і дощову пору – в житлових приміщеннях концентрація радону досить висока. Не сприятливими по відношенню до ґрунтового радону є будинки каркасного типу, дерев'яні і будинки без підвалів або фундаментних майданчиків.

Повітряними течіями радон розповсюджується в атмосфері і продукти його розпаду адсорбуються на аерозолях. Радіоактивність атмосфери суттєво змінюється в залежності від місця і висоти над землею. Зміни вмісту радону (Кі/л) в повітрі поблизу поверхні землі:

Ґрунтове повітря	2·10 ⁻¹⁰
------------------	---------------------

Атмосферне повітря над суходолом	$1,2 \cdot 10^{-13}$
Атмосферне повітря над океаном поблизу берегів	$1 \cdot 10^{-14}$
Атмосферне повітря поблизу від берега	$1 \cdot 10^{-15}$

Зміни вмісту радону і торону в атмосферному повітрі з висотою (в %):

Вміст	Висота, в м					
	0—0,01	1	10	100	1000	7000
Радону	100	95	87	69	38	7
Торону	100	95	50	0.5	-	-

Вміст торону швидко зменшується внаслідок його короткого періоду піврозпаду. Актинон в атмосферу практично не надходить.

Радон потрапляє у воду із ґрунту, гранітів, базальтів, піску, з якими стикаються водоносні шари. Тому активність радону в водах залежить від концентрації материнських радіонуклідів в гірських породах, коефіцієнта еманції, пористості або трищинуватості гірських порід і швидкості руху води. Пухкі або трищинуваті породи характеризуються підвищеними концентраціями радону (зони тектонічних порушень, кора вивітрювання). Підземні води тріщинних масивів кислих кристалічних порід мають найвищу концентрацію радону, яка досягає 500 Бк/л і вище. Нижчі концентрації радону у водах основних вивержених порід. Тріщинні води вапняків, піщаників, сланців мають концентрацію радону в межах 10-100 Бк/л. Однак, і в цих породах можуть зустрічатися підвищені концентрації радону. Підземні води в горизонтах ґрунтових вод, які залягають близько від поверхні, мають низьку концентрацію радону, що складає менше 50 Бк/л. В поверхневих водах концентрація радону не перевищує 2-5 Бк/л, тому що радон встигає розкластися протягом існування води в поверхневих умовах або виділитися в атмосферу за рахунок аерації.

За даними НКАДАР при ООН [2] радон відповідальний в $\frac{3}{4}$ випадках у внесок річної індивідуальної дози опромінення, яке отримує населенням від усіх природних джерел радіації. Радон-219 (актинон) може мати вплив лише в специфічних випадках пов'язаних з забрудненням приміщення продуктами переробки уранової сировини.

Існує статистичний зв'язок захворювання злоякісними пухлинами, склерозом, ішемічною хворобою серця, зміною поведінки і дитячим церебральним паралічем з розломами, по яким радон переміщується і за допомогою яких виходить на поверхню. При диханні в легені за одну хвилину потрапляють мільйони радіоактивних атомів радону, вони вибірково накопичуються в органах і тканинах, особливо в гіпофізі і корі нирок, цих двох найважливіших залоз внутрішньої секреції, які визначають гормональну активність організму і регулюють діяльність вегетативної нервової системи; концентруються також в серці, печінці і інших життєво важливих органах. Розчиняючись в крові і лімфі, радон і продукти його розпаду швидко розносяться по усьому тілу і призводять до внутрішнього масованого опромінення. Небезпека радону крім функціональних порушень (осматичні приступи задухи, мігрень, депресивний стан) полягає ще й в тому, що в наслідок внутрішнього опромінення легеневої тканини він може викликати рак легень. Радон вільно розчиняється в жирах і накопичується в мозку людини, що призводить до захворювання раком крові.

Норми радіаційної безпеки по обмеженню опромінення людей від радону і торону такі:

Величина	Значення нормативних показників	E_{ϕ} дози за рік
Норми для персоналу групи А, які працюють з радоном при $t=1700 \text{ год./рік}$ $v=1,4 \text{ м}^3/\text{год}$ Допустима середньорічна об'ємна активність (ДОА) в повітрі $R_n: \text{ДОА}=0,10A_{\text{rнa}}+0,52A_{\text{rнB}}+0,38A_{\text{rнC}}$		

$Tn:DOA=0,91A_{tnB}+0,09P_{tnC}$ Межі річного надходження (МРН)	1200Бк/м ³	20мЗв
$Rn:MPH=0,10P_{rnA}+0,52P_{rnB}+0,38P_{rnC}$	3,0мБк	20мЗв
$Tn:MPH=0,91P_{tnB}+0,09P_{tnC}$	0,68мБк	20мЗв
Норми для будь-яких працівників в виробничих умовах при $t=2000\text{год./рік}$ $v=1,2\text{мЗв}$ Межа дози на робочих місцях від усіх природних джерел випромінювання Середньорічна ЕРОА для Rn Середньорічна ЕРОА для Tn	$E_{\phi}=5\text{мЗв/рік}$ 310Бк/м ³ 68Бк/м ³	5мЗв 5мЗв 5мЗв
При проектуванні нових споруд ЕРОА ізотопів радону не повинно перевищувати	100Бк/м ³	5,3мЗв
В старих спорудах ЕРОА ізотопів радону не повинно перевищувати	200Бк/м ³	11мЗв

Радон-хімічно інертний, але продукти його розпаду адсорбуються пилом і вологою та утворюють α - радіоактивні аерозолі. Найбільш небезпечні аерозолі субмікроскопічних розмірів, які можуть проникати в верхні дихальні шляхи і осідати в них, створюючи локальні джерела випромінювання. Аерозолі, які осіли в бронхах впливають на епітеліальні клітини. Середня річна еквівалентна доза бронхіального епітелію за рахунок радону 15мЗв, середня ефективна доза випромінювання - 1,1мЗв, в тому числі експозиційна в приміщеннях-1,0 мЗв; середня річна доза за рахунок торону-0,16 мЗв. Ризик, зумовлений радоном, оцінюється так:

N, Кі/л	Оцінка кількості смертей від раку легень зумовлених опроміненням за рахунок радону на 1000	Рівень опромінення	Ризик
200	400-770	В 1000 разів перевищує середній рівень в зовнішньому повітрі	Більше ніж в 60 разів перевищує ризик для людини, яка палить
100	270-630	В 100 разів перевищує середній рівень в приміщенні	Ризик людини, яка викурила 4 пачки за день, 20000 рентгенівських знімків за рік
40	120-380		Ризик для тих, хто викуриє 2 пачки за день
20	60-210	В 100 разів перевищує середній рівень в зовнішньому повітрі	Ризик для тих, хто викуриє 1 пачку за день
10	30-120	В 10 разів перевищує середній рівень в приміщенні	В 5 разів перевищує ризик тих, хто не палить
4	13-50	В 10 разів перевищує середній рівень в приміщенні	200 знімків грудної клітини за рік
2	7-30		Ризик смерті від раку легень тих, хто палить
1	3-13	Середній рівень в приміщенні	20 рентгенівських знімків за рік
0,2	1-3	Середній рівень в зовнішньому повітрі	

Доза в 1мЗв збільшує ризик онкологічного захворювання зі смертельним кінцем на 5×10^5 . Доза 2,2 мЗв/рік збільшує ризик на $1,1 \times 10^4$ люд./рік або 8×10^3 за 70 років життя.

Згідно даних Всесвітньої ядерної асоціації основні запаси урану (96,5 %) сконцентровані в 15 країнах світу, із них - в Австралії (163 тис. т), Казахстані (51 тис. т), Канаді (485 тис. т). Запаси цих трьох країн складають більше 50 % світових (табл.1).

Таблиця 1- Розвідані запаси урану в світі

Країна	Запаси, тонн U	Частка в світовому запасі, %
Австралія	1,673,000	31
Казахстан	651,000	12
Канада	485,000	9
Росія	480,000	9
Південна Африка	295,000	5
Намібія	284,000	5
Бразилія	279,000	5
Нігер	272,000	5
США	207,000	4
Китай	171,000	3
Йорданія	112,000	2
Узбекистан	111,000	2
Україна	105,000	2
Індія	80,000	1,5
Монголія	49,000	1
Інші країни	150,000	3

Україна є провідною уранодобувною країною світу. Уранові родовища розташовані, в основному, в межах Кіровоградської області. Усі розвідані родовища належать до великих за запасом урану, мають значні геометричні розміри уранового оруднення (рис. 1).

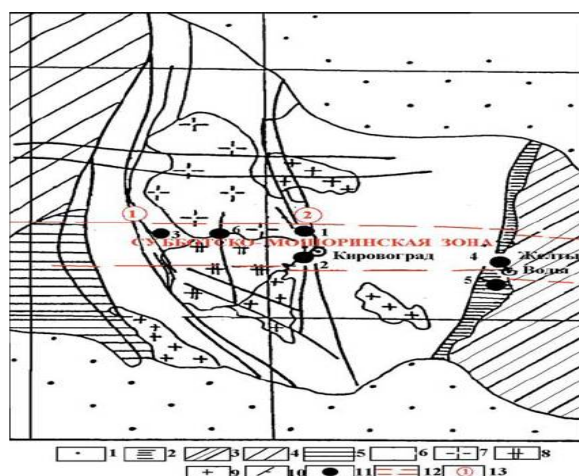


Рис. 1. Схема Кіровоградського уранодобувного району: 1-платформений комплекс за межами Українського щита; 2- Кіровоградсько – Кременчуцька шовна зона; 3- Придніпровський блок (архейський граніт), Дністровсько-Бузький блок: 4- гнейсовий комплекс пізньоархейської стабілізації; 5-гранулітовий архейський комплекс; Кіровоградський блок: 6- гранітогнейсовий комплекс(архей-протерозой); 7-граніти – рапаківи і основні породи Корсунь-Новомиргородського плутону; 8-гранітоїди Новоукраїнського масиву; 9-граніти і мігматити Кіровоградського комплексу; 10-розломи; 11-уранові ендегенні родовища в натрових метасоматитах (1-Северинське; 2-Мічуринське; 3-

Ватутінське; 4-Жовторіченське; 5-Первомайське; 6-Новоконстантинівське); 12-границі широтної Суботсько-Моршинської метагенетичної зони; 13-субмеріодальні розломи зони в оточенні Корсунь-Новоукраїнського двофазного плутону: 1- Звенигородсько-Анівський; 2- Кіровоградський

Окремі поклади мають протяжність по падінню до 0,1 км і витягнуті на 1 км. В поєднанні з високою міцністю руд і порід, такі великі розміри рудних тіл дозволяють застосувати високопродуктивні поверхово-камерні системи розробки з відбиванням руди із підповерхових виробок з продуктивністю очисного блоку 20-25 тис. т руди в місяць. Руди розвіданих родовищ відрізняються простим і відносно постійним хімічним і мінеральним складом і є мономегальними.

Основні уранові родовища зосереджені в Кіровоградському уранорудному районі (КУРР). Їх запаси складають більше 100 тис. т, із яких більше половини рентабельні; а також в Центрально українському уранодобувному районі (ДУРР). Родовища Побужького УРР відпрацьовані в 1990 роках. В експлуатації знаходяться Ватутінське і Мічуринське родовища (КУРР, ДУРР відповідно), Северинське – в резерві. Схема розташування діючих і перспективних уранових родовищ представлена на рис. 2.



Рис. 2. Розташування діючих і перспективних уранових родовищ

Промислові родовища урану України представлені ендегенними родовищами в альбітах і екзогенними – у відкладах платформеного чохла Українського щита. Україна має 12 детально розвіданих уранових ендегенних родовищ з загальними запасами, спроможними забезпечити потребу діючих АЕС України на наступні 100 років. Рентабельність їх видобутку зростає за рахунок значного вмісту в них хімічних елементів: Mo, Re, Se, V, Sc, що дає можливість комплексно використовувати мінеральну сировину. Собівартість видобутку урану в них в 2,5 рази нижча традиційної, завдяки можливості розробки методом підземного вилуговування. Цей метод визнаний МАГАТЕ як найбільш екологічно чистий і безпечний спосіб розробки родовищ. Він полягає у нагнітанні в рудоносний пласт або блок хімічного реагенту, який переводить уран із мінералів в розчин, фільтрацію вилуженого розчину через рудоносну товщу, повернення уранвмісних розчинів на поверхню і сорбційне вилучення урану із розчину. Застосовують водний розчин сульфатної кислоти (кислотний спосіб) або бікарбонат лужних металів (карбонатний спосіб). Після видобутку такими способами не залишається відвалів і покинутих шахт. Через вентиляційну мережу рудник викидає в атмосферу 8×10^{11} Бк радону – 222. Концентрація дочірніх продуктів поділу цього радіонукліду на відстані 100-150 м від рудника складає 185-260 Бк/м³ при фонових значеннях 0,1-10 Бк/м³. Після екстракції з розчину і високотемпературного висушування, U₃O₈ завантажується в спеціальні ємкості на 200 л. Потужність дози опромінення на відстані 1 м від такої ємкості 0,002 мЗв/рік. Гамма – випромінювання продукується переважно ізотопами вісмуту (T_{1/2}= 5 діб) і свинцю-210 (T_{1/2}=19,4 роки). Радон (T_{1/2}= 3,8 діб) виділяється із

гірських порід, у яких відбувається розпад радію. Внаслідок спонтанного радіоактивного розпаду він переходить у дочірні продукти розпаду радону, що є ефективними випромінювачами альфа-частинок. Після технологічних процесів вилучення урану-238 ($T_{1/2}=4,5 \times 10^9$ років) та незначної кількості урану-234 ($T_{1/2}=2,5 \times 10^5$ років), 235 ($T_{1/2}=7 \times 10^8$ років) у відвали переходять радій-226 ($T_{1/2}=1622$ років), торій і актиній ($T_{1/2}=6,4$ год.). Радіоактивність при цьому знижується до 85 % її початкового значення (450 кБк/кг). Кожен новоутворений радіоізоотоп дає активність 32 кБк/кг (незалежно від масового співвідношення). Два короткоживучі продукти розпаду урану (торій-234 і протактиній-234) через місяць зникають, рівень радіоактивності знижується до 70 %. Основним довго існуючим ізотопом є торій-232 з періодом піврозпаду $1,39 \times 10^{10}$ років, який перетворюється в радій-226 з наступним розпадом у радон-222.

З точки зору опромінення людини найбільше значення мають природні радіонукліди уранової і торієвої родини і калій-40. Природний уран без інших членів уранового радіоактивного ряду являє суміш ізотопів уран-234,235,238. В 1 г такого природного урану міститься по масі 0,9928 г урану-238, $5 \cdot 10^{-5}$ г урану-234, $7,2 \cdot 10^{-3}$ г урану-235 або за активністю відповідно $3,34 \cdot 10^{-7}$ Ки і $0,15 \cdot 10^{-7}$ Ки . 1г урану-238 в радіоактивній рівновазі з усіма дочірніми продуктами має: сумарну α і β активність $1,74 \cdot 10^5$ Бк (8 альфа активних і 6 бета активних нуклідів); сумарну альфа активність $9,92 \cdot 10^4$ Бк (8 альфа активних нуклідів); при 100 % еманції сумарну альфа активність $6,2 \cdot 10^4$ Бк (5 альфа активних нуклідів). Особливістю вмісту радіоактивних елементів в підземних, ґрунтових і поверхневих водах є порушення характерного для порід середнього значення відношення урану до торію, а також відсутність радіоактивної рівноваги в середині радіоактивних рядів.

Основний внесок в дозу опромінення над поверхнею землі обумовлюють радіонукліди, які містяться в верхньому 30-50 см шарі ґрунту. При цьому внесок в середнє значення потужності поглиненої дози в повітрі орієнтовно складає для калію - 40 35%, урану-238-25 %, торію-232-40 % з урахуванням їх середніх значень питомої активності в ґрунті. Крім гамма випромінювання природні радіонукліди ґрунту і повітря випромінюють β частинки. Однак вони вносять незначний вклад в ефективну еквівалентну дозу випромінювання Земного походження.

Основним джерелом зовнішнього гамма-випромінювання для радіонуклідів торієвого ряду є Th-228, Ac-228, а для уранового ряду 99 % дози гамма-випромінювання обумовлено Pb-214, Bi-214. Потужність поглинутої дози у повітрі (на висоті 1 метру від поверхні) від радіонуклідів, що знаходяться в зовнішньому середовищі, в залежності від різних умов на місцевості коливається в межах від $3,7 \cdot 10^{-8}$ до $9,4 \cdot 10^{-8}$ Гр/г. В табл.2 наведені середні концентрації активності калію-40, урану-238, торію-232 в ґрунті і потужність поглинутої дози у повітрі на висоті 1м від Землі.

Таблиця 2- Середні питомі активності калію-40, урану-238, торію-232 в ґрунтах різних типів і відповідна потужність поглинутої дози у повітрі на висоті 1м від поверхні Землі

Радіонуклід	Потужність дози на одиницю питомої активності в ґрунті, 10^{-10} Гр·г ⁻¹ на Бк/кг	Середня питома активність, Бк/кг	Потужність поглинутої дози у повітрі, 10^{-8} Гр/г
K-40	0,43	370(100-700)	1,6(0,4-3,0)
U-238	4,27	25(10-50)	1,1(0,4-2,1)
Th-232	6,62	25(7-50)	1,7(0,5-3,3)

До примордіальних радіонуклідів відносяться радіонукліди, що входять в склад радіоактивних рядів U-235,U-238 і Th-232, і деякі інші радіонукліди, із яких тільки K-40 та Rb-87 представляють помітні джерела випромінювання. Річні ефективні дози внутрішнього опромінення людини за рахунок калію-40 і рубідію-87 дорівнюють 180 і 6 мкЗв відповідно. Ряд урану-238 (без радону і продуктів його розпаду) дає річну ефективну дозу в 154 мкЗв (U-238-10 мкЗв, Th-230-7 мкЗв, підродина Ra-226-7 мкЗв, і Pb-210,Po-210-130 мкЗв). Ряд торію-

232 (без торону і продуктів його розпаду) дає річну ефективну дозу в 16 мкЗв (Th-232-3 мкЗв і підродина Ra-228-13 мкЗв) (табл. 4).

Таблиця 4 - Річні ефективні дози від природних джерел опромінення

Джерело	Річна ефективна доза, мкВ(% від сумарної дози)		
	зовнішнє опромінення	внутрішнє опромінення	сумарна доза
Космогенні радіонукліди:	-	15(0,4)	15(0,4)
третій	-	0,01($2 \cdot 10^{-4}$)	0,01($2 \cdot 10^{-4}$)
берилій-7	-	3(0,07)	3(0,07)
вуглець-14	-	12(0,27)	12(0,27)
натрій-22	-	0,2($4 \cdot 10^{-3}$)	0,2($4 \cdot 10^{-3}$)
Примордіальні радіонукліди:	380(8,5)	356(7,9)	736(16,4)
калій-40	120(2,7)	180(4,0)	300(6,7)
рубідій-87	-	6(0,1)	6(0,1)
Ряд урану-238 (без радону)	80(1,8)	154(3,4)	234(5,2)
Ряд торію-232(без торону)	180(4,0)	16(0,4)	196(4,4)
Продукти розпаду радону	-	3200(71,2)	3200(71,2)
Продукти розпаду торону	-	220(4,9)	220(4,9)
Усі природні джерела	700(15,6)	3791(84,4)	4491(100)
Космічне випромінювання	320(7,1)	-	320(7,1)

Практична частина

Методика визначення радіоактивних аерозолів і газів

Вимірювання концентрації газів, таких як аргон, криптон, ксенон, третій основане на визначенні окремих β – частинок або фотонів і вимірюванні іонізаційного струму, створеного цими частинками. Визначення нуклідного складу суміші радіоактивних газів здійснюють за періодами піврозпаду, спектрометрією фотонів, граничною енергією β -спектру, радіометрією аерозольних продуктів розпаду газів, хроматографічним розділенням газів на вугільних або силікагелевих вловлювачах, вибіркоким концентруванням. Із-за сильного поглинання β - частинок газ вводять всередину газорозрядного лічильника або іонізаційної камери, або застосовують сітчасті камери з повітряною стінкою, лічильники або сцинтиляційні детектори, які занурюють в радіоактивний газ.

Найменшої похибки вимірювання активності газів можна досягти при застосуванні лічильників внутрішнього наповнення, які забезпечують реєстрацію майже кожного акту розпаду, якщо він супроводжується випромінюванням зарядженої частинки.

Найефективнішим із серійних приладів є тонкостінний торцевий лічильник, який розміщують в торці циліндричної камери, заповненої радіоактивним газом.

Активність газів з граничною енергією β - спектру менше 0,3 MeV вимірюють за допомогою іонізаційних камер внутрішнього наповнення.

Для контролю газів, які містять третій, радіоактивні вуглець і сірку використовують іонізаційні камери з газовою стінкою, вимірювальний об'єм яких оточують шаром повітря з радіоактивним газом товщиною, рівною максимальному пробігу β - частинки в повітрі. В такій камері встановлюється електронна рівновага, як в безмежному середовищі з рівномірно розподіленою речовиною. Камера складається з двох коаксіально розташованих циліндрів. Внутрішній циліндр є накопичувальним електродом, зовнішній обмежує вимірювальний об'єм. Його виготовляють в вигляді сітки із металу з малим атомним номером, щоб зменшити дію зовнішнього γ – випромінювання, що заважає вимірюванню. Крізь сітку відбувається обмін повітрям без застосування нагнітальних пристроїв. Оскільки приладами можна вимірювати струм $5 \cdot 10^{-13}$ А, тому можна контролювати концентрацію третію в повітрі порядку $1 \cdot 10^3$ Бк/л .

При вимірюванні концентрації газів з граничною енергією β – спектру біля 1MeV або більшою використовують іонізаційні камери з суцільною стінкою. Іонізаційний струм таких камер суттєво залежить від геометричних форм, розмірів, матеріалу стінок. Тому камери

градуують радіоактивними газами з відомою активністю або за допомогою моделювання поодинокими джерелами β - випромінювання.

Градування іонізаційних камер радіонуклідами, у яких практично відсутні електрони конверсії (аргон, криптон) може викликати похибку при вимірюванні газів, у яких разом з β – частинками утворюються електрони конверсії, оскільки іонізаційний струм на одиницю активності у таких газів набагато більший, ніж у чистих β – випромінювачів.

Менші концентрації криптону і ксенону можна контролювати при концентрації в повітрі на рівні 370 Бк/м³ вимірюванням їх аерозольних продуктів розпаду рубідію-88 і цезію-137 за допомогою аерозольних фільтрів. Попереднє вилучення криптону і ксенону з повітря шляхом адсорбції на активованому вугіллі з наступною γ – спектрометрією нуклідів дасть можливість контролювати їх при концентрації в повітрі біля 37 Бк/м³.

Для вимірювання концентрації тритію на рівні $18-1,8 \times 10^3$ Бк/м³ застосовують рідинні сцинтилятори, в які вводять відібрані із повітря різними способами проби тритію. Способи відбору проб із повітря: 1) виморожування вологи (границя вимірювання концентрації до 18 Бк/м³); 2) вловлювання оксиду тритію пропусканням повітря через воду (границі вимірювання $1,8 \cdot 10^3$ Бк/м³); 3) поглинання оксиду тритію гігроскопічними солями хлориду кальцію і літію (границі вимірювання 37 Бк/м³).

Концентрацію газу в камері визначають за формулою:

$$C = kN_{\beta} / \eta S V,$$

де k -коефіцієнт, який залежить від вибору одиниць;

N_{β} - швидкість лічби β - часток;

η - коефіцієнт градування, який залежить від граничної енергії β - частки E_{β} , товщини вхідного вікна торцьового лічильника і розмірів посуду з газом;

S - робоча площа вхідного вікна лічильника;

V - об'єм камери.

Іонізаційний струм насичення в камері з газовою стінкою визначають за формулою:

$$i = \beta \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} C V E_{\beta} / \epsilon,$$

де i -іонізаційний струм;

β -коефіцієнт градування;

$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл - заряд одного іону;

C - концентрація газу, Бк/л;

V - вимірювальний об'єм камери, л;

E_{β} - середня енергія β - спектру, МеВ;

ϵ -середня енергія іоноутворення, яка дорівнює $33,85 \cdot 10^{-6}$ МеВ.

Висока радіаційна небезпека радіоактивних аерозолів пояснюється проникненням їх в середину організму через органи дихання і значною ефективністю внутрішнього опромінення. ГДН радіоактивних речовин в організм і розрахована по надходженню допустима концентрація аерозолів в повітрі мізерна. Так, ДК аерозолів плутонію-239 відповідає вмісту однієї частинки з радіусом біля 10^{-5} см в одному літрі повітря. Такий надзвичайно низький рівень радіоактивності не можна виміряти безпосередньо, тому всі існуючі методи радіометрії аерозолів базуються на попередньому вилученні їх із повітря з наступним вимірюванням в концентрованому вигляді.

Для осадження аерозолів використовують фільтри із надтонких волокон ацетилцелюлози діаметром 1,5 мкм, які стійкі по відношенню до органічних розчинників і їх можна використовувати при температурі до 423 К і вологості не більше 80%.

Ефективність розраховували за активністю частинок, що осідають на два фільтри однакової товщини, які розташовані один над одним:

$$\eta = 1 - A_2 / A_1,$$

де A_1 і A_2 - активність часток, які осаджуються на першому і другому фільтрі.

Проскакування аерозольних часток через фільтр обчислювали за формулою:

$$\epsilon = 1 - \eta.$$

Ступінь очистки газів фільтруючим пристроєм визначається не тільки по η , але і по коефіцієнту очистки $K_{оч}$, який є величиною зворотною проскакуванню ϵ :

$$K_{0\alpha}=1/\varepsilon=1/1-\eta$$

Визначенню концентрації аерозолів плутонію, урану, і інших α - активних радіаційно небезпечних аерозолів заважають аерозольні продукти розпаду торону і радону, які є в повітрі і які вловлюються фільтрами разом з довго живучими аерозолями. Вміст останніх на декілька порядків більший, ніж допустима концентрація довго існуючих аерозолів, і залежить від природних умов місцевості, матеріалу стін будівель, ступені вентиляції приміщень.

Оскільки тривалість життя аерозольних продуктів розпаду радону і торону набагато нижча, ніж довго існуючих, активність на фільтрі через деякий час після припинення прокачування буде визначатися довго існуючими продуктами. Якщо прокачування не припиняти, то за час, приблизно рівний шести періодам піврозпаду, природна радіоактивність на фільтрі досягне насичення, а довго існуюча продовжуватиме зростати.

Збільшення тривалості витримування і прокачування покращує співвідношення між довго-і коротко існуючими радіонуклідами на фільтрі на користь перших і допомагає точному їх вимірюванню. При безперервному режимі прокачування і вимірюванні активності фільтру, враховується флуктуація рівнів активності коротко існуючих нуклідів, яка викликана коливаннями в роботі вентиляційних приміщень.

Активність довго живучих аерозолів за час прокачування складає:

$$A=\eta C\omega t,$$

де η -ефективність фільтра;

C -концентрація довго живучих аерозолів в повітрі;

ω - об'ємна швидкість прокачування.

Активність A_R короткоживучих аерозолів продуктів розпаду за час прокачування t дорівнює:

$$A_R=\eta \frac{C_R}{0,69} T_R [1 - \exp(-0,693t / T_R)],$$

де C_R - концентрація короткоживучих аерозолів;

T_R - їх ефективний період піврозпаду.

При $t < T_R$ $A/A_R = C/C_R$; при $t > T_R$ $A/A_R = (C/C_R) \cdot (t/T_R) \cdot 0,693$

Співвідношення активностей A і A_R через час t після закінчення прокачування:

$$\frac{A}{A_R} = \frac{C_o}{C_R} \frac{t}{\tau} \frac{\exp(-t/\tau)}{1 - \exp(-t/\tau)}$$

За законом радіоактивного розпаду визначають зменшення активності радіонукліду:

$$A_t = A_0 e^{-0,693t/\tau_{1/2}},$$

де A_t – активність радіонуклідів через час t .

Маса речовини активністю 1 Бк визначається виразом:

$$m=0,24 \times 10^{-23} A T_{1/2},$$

де A - атомна маса радіонукліду, г/моль.

Активність 1 г радіонукліду дорівнює:

$$A_t=4,17 \times 10^{23} / A T_{1/2}$$

Потужність дози і активність джерела випромінювання пов'язані такими співвідношеннями:

$$P_\gamma = A_t K_\gamma / R^2,$$

де K_γ – іонізаційна стала, яка характеризує даний радіонуклід, $P \times \text{см}^2/\text{год.} \times \text{мКі}$;

R – відстань від джерела радіоактивного забруднення, м.

Приклад.

1. Активність фосфору-32 на даний час становить 5 мКі. Визначити активність фосфору через тиждень ($\tau_{1/2}=14,3$ дні).

$$A_t=5 \times 2,72^{-0,693 \times 7/14,3}=3,55 \text{ мКі.}$$

2. Визначити масу 1 Бк Po-210 ($T_{1/2}=138$ діб).

$$m=0,24 \times 10^{-23} \times 210 \times 138 \times 24 \times 60 \times 60=6,01 \times 10^{-15} \text{ г.}$$

3. Визначити активність 1г Co-60 ($T_{1/2}=5,27$ років).

$$A_t=4,17 \times 10^{23} / 5,27 \times 31536000 \times 60=0,41 \times 10^{14} \text{ Бк.}$$

4. Яку потужність дози створює джерело випромінювання цезій-137, що має активність 1 Кі на відстані 1 м від джерела. Іонізаційна стала для цезію-137 $3,242 \text{ Р} \times \text{см}^2/\text{год} \times \text{мКі}$.

$$P_{\gamma} = 3,242 \times 10^3 / 10^4 = 0,324 \text{ Р/год.}$$

5. Знайти дозу, отриману при повному розпаді натрію-24, введеного в тіло в кількості 3 мКі на грам тіла ($T_{1/2} = 14,9 \text{ год} = 0,61 \text{ днів}$, $E_{\beta \text{ макс}} = 1,39 \text{ МеВ}$, $E_{\beta} = 0,54 \text{ МеВ}$).

- в повітрі і воді: $D_{\gamma} = 84 \times 3 \times 0,54 \times 0,61 = 83 \text{ Р}$;

- для м'яких тканин: $D_{\gamma} = 76 \times 3 \times 0,54 \times 0,61 = 75 \text{ Р}$;

- доза в радах: $D_{\gamma} = 73,5 \times 3 \times 0,54 \times 0,61 = 72,5 \text{ рада}$.

Контрольні питання

1. Дайте характеристику природних джерел ІВ, природних натуральних джерел, технологічних натуральних джерел.
2. Що розуміють під родиною довго існуючих РН? Дайте характеристику природних радіоактивних рядів.
3. У чому небезпека опромінення радоном?
4. Що розуміють під аномаліями природного фону?
5. Які з поглинених ґрунтом радіонуклідів закріплюються міцніше?
6. Дайте характеристику основних методів виявлення і реєстрації іонізуючого випромінювання.
7. Схарактеризуйте радіоактивні природні ізотопи, які не належать до радіоактивних родин.
8. Розповсюдження природних радіоактивних елементів і ізоотопів в навколишньому середовищі.
9. Які величини є кількісною характеристикою процесу радіоактивності? Дайте їх визначення і покажіть, як вони взаємопов'язані.
10. В якому діапазоні може змінюватися період піврозпаду? Чим пояснити, що деякі радіоактивні ізоотопи існують на Землі і в наш час, а такі елементи, як технецій і прометій, в природі не знайдені?

Домашнє завдання

1. Знайти β -дозу в кістках людини вагою 70 кг, якій ввели 1 мКі Са-45 ($T_{1/2} = 180 \text{ діб}$, $E_{\beta} = 0,1 \text{ МеВ}$). Вага кісток 0,1 всього тіла. Прийняти, що концентрація кальцію в кістках в 20 разів більша, ніж концентрація в інших тканинах, і що він рівномірно розподіляється по кістковій тканині і м'яким частинам тіла
2. Знайти енергію, віддану 10 мКі/г Р-32 при повному розпаді в тілі (виведення = 0) ($T_{1/2} = 14,2 \text{ днів}$, $E_{\beta} = 0,695 \text{ МеВ}$).
3. Визначити масу 1 Бк Ra-226 ($T_{1/2} = 1600 \text{ років}$).
4. Хімічним аналізом встановлено, що рівноважні маси радію і урану в мінералах останнього відносяться як $3,3 \times 10^{-7} : 1$. Чи можна за цими даними знайти період піврозпаду урану, якщо для радію він 1600 років?
5. Період піврозпаду для процесу $\text{U-238} \rightarrow \text{Pb-206}$ дорівнює $4,5 \times 10^9$ років. Зразок мінералу містить 50 мг U-238 і 14 мг Pb-206. Який вік мінералу?

Індивідуальне завдання

1. В земній корі $5 \times 10^{-4} \%$ природного урану. Визначити, якій кількості вугілля теплотворною спроможністю $3 \times 10^7 \text{ Дж/кг}$ еквівалентний уран, який міститься в 1 т землі, якщо 1 кг нестабільного урану-235, який складає 0,72% природного урану, виділяє енергію $8,2 \times 10^{13} \text{ Дж}$.
2. Підготувати конспект по геохімії ізоотопів і комп'ютерну презентацію, зробити усну доповідь. В залежності від варіанту, рекомендується наступний порядок викладення:
 - стабільні ізоотопи: загальна інформація про ізоотопи даного елемента, можливі ізоотопи; розповсюдження в земній корі магматичних, осадових і метаморфічних гірських породах і інших природних об'єктах (гідросфера, атмосфера, біосфера); основні мінерали – носії і ізоотопні стандарти; причини і закономірності диференціації ізоотопів в земній корі, гідросфері, атмосфері, біосфері; основні методи аналізу і вивчення ізоотопів даного елемента;
 - радіогенні елементи: загальна інформація про ізоотопи даного елемента, можливі ізоотопи; розповсюдження в земній корі магматичних, осадових і метаморфічних гірських породах і

інших природних об'єктах (гідросфера, атмосфера, біосфера); основні мінерали – носії і ізотопні стандарти; причини і закономірності диференціації ізотопів в земній корі, гідросфері, атмосфері, біосфері; використання ізотопних відношень для встановлення абсолютного віку (загальна схема датування, вікові межі датування і галузь застосування методу, можливі помилки датування); ізотопні відношення у визначенні джерела речовини.

Варіант для виконання завдання узгоджується з викладачем:

- стабільні ізотопи: водень, кисень, сірка, вуглець, азот;

- радіогенні ізотопні системи:

- 1) K – Ar;
- 2) Rb – Sr;
- 3) Sm – Nd;
- 4) Re – Os;
- 5) U – Pb;
- 6) Th – Pb;
- 7) Pb – Pb;
- 8) ^{14}C – ^{14}N .